



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**SOLUCIÓN NUMÉRICA DE PROBLEMAS DE OXIDACIÓN
MEDIANTE EL MÉTODO DE SIMULACIÓN POR REDES**

TESIS DOCTORAL

Autor:	D. Juan Francisco Sánchez Pérez
Directores:	Dr. José Andrés Moreno Nicolás
	Dr. Francisco Alhama López

Cartagena, Noviembre de 2012



**CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA**

D. Francisco Alhama López, Presidente/a de la Comisión Académica del Programa
Tecnologías Industriales.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada, "Solución numérica de problemas de oxidación mediante el método de simulación por redes", ha sido realizada por D. Juan Francisco Sánchez Pérez, bajo la dirección y supervisión del Dr. José Andrés Moreno Nicolás y del Dr. Francisco Alhama López.

En reunión de la Comisión Académica de fecha 6 de noviembre de 2012, visto que la mencionada tesis doctoral tiene acreditados los indicios de calidad, requeridos para el depósito de tesis doctorales, regulados en el artículo 32 del Reglamento de Estudios Oficiales de Máster y Doctorado de la UPCT, y la autorización del Director de la misma, se acordó dar la conformidad para que a dicha tesis le sea autorizado, por la Comisión de Doctorado, su depósito.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☒ Ciencias
☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
☐ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 28 de noviembre de 2012

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA



Fdo. Francisco Alhama López

COMISIÓN DE DOCTORADO



**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D. José Andrés Moreno Nicolás y D. Francisco Alhama López Directores de la Tesis doctoral "Solución numérica de problemas de oxidación mediante el método de simulación por redes"

INFORMA:

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D Juan Francisco Sánchez Pérez, dando mi conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado, para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☒ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☐ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 28 de noviembre de 2012

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo.: José Andrés Moreno Nicolás

Fdo.: Francisco Alhama Lopez

COMISIÓN DE DOCTORADO

RESUMEN

En esta tesis se aplica el método de simulación por redes a la solución numérica de problemas de oxidación química estudiando todas las vertientes del fenómeno, en particular los procesos de reacción química que tienen lugar en la interfase. La fuerte no linealidad de las ecuaciones de gobierno impide la obtención de soluciones analíticas requiriendo, en consecuencia, técnicas numéricas para alcanzar soluciones aproximadas; en este sentido, el método de redes ha demostrado ser una herramienta precisa y eficaz proporcionando soluciones muy cercanas a las obtenidas experimentalmente con tiempos de computación aceptables y sin necesidad de introducir hipótesis que simplifican las ecuaciones de gobierno.

Los problemas estudiados cubren casi todo el espectro de los procesos de corrosión: i) corrosión por dióxido de carbono, ii) corrosión por picadura, iii) corrosión a alta temperatura de compuestos de matriz metálica, iv) oxidación catalítica de gases y, v) degradación de lubricantes.

Para cada tipo de oxidación anterior, del que se describe el estado del arte, se diseña el modelo en red de la celda elemental correspondiente, a partir del modelo matemático (ecuaciones de gobierno), completándose éste con las condiciones de contorno e iniciales. La simulación numérica del mismo se lleva a cabo mediante el software Pspice. Para verificar la fiabilidad de los modelos propuestos se comparan las soluciones numéricas con resultados experimentales o soluciones semianalíticas en todos los casos.

Con objeto de facilitar la aplicación de los modelos propuestos se ha elaborado un programa en Matlab el cual, mediante una interfaz de comunicación gráfica y amena con el usuario, permite seleccionar el problema e introducir los parámetros que lo definen, así como generar el modelo en red, simularlo y acceder a la presentación gráfica de resultados.

ABSTRACT

In this Ph.D. the network simulation method is applied for the numerical solution of chemical oxidation problems, studying all the aspects of the phenomenon, particularly those chemical reactions processes related to the interface. The strong non-linearity of the governing equations prevents of reaching analytical solutions and requires, as a consequence, numerical techniques to provide approximate results. In this sense, network simulation method has demonstrated to be an efficiency and accurate tool that leads to numerical solution close to the experimental results with suitable computational times and without the need of assuming simplified hypotheses in the governing equations.

The problems studied in this memory cover the whole spectrum of the corrosion processes: i) corrosion cause by carbon dioxide, ii) pitting corrosion, iii) high temperature corrosion of metal matrix composite, iv) catalytic oxidation of gasses and, v) lubricant degradation.

For those types of oxidation, for which the state of art is introduced, the network model of the corresponding elementary volume is designed from the mathematical model (governing equations), completing this with the suitable boundary and initial conditions. Numerical simulation is carried out by means of the code Pspice. To verify the reliability of the proposed models, numerical solutions are successfully compared with those obtained experimental or semi-analytically in all the cases.

In order to facilitate the application of the proposed models, suitable software has been presented as an added subject of this memory. Using a graphical and friendly communication interface, the user can select the problem and introduce the list of parameter values; this generates the complete network model, runs it in Pspice and shows graphically the simulation results.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. José Andrés Moreno y al Dr. Francisco Alhama todo el esfuerzo y dedicación que han puesto en esta tesis. Sin su tesón y aliento, me hubiera resultado imposible acabar esta memoria.

Y finalmente a Laura, quien ha soportado el agobio estos últimos años.

A todos, muchas gracias.

A mis padres
a mis abuelos
a mis familiares más cercanos

Índice

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Perspectivas	3
Capítulo 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Introducción	5
2.2 Procesos de oxidación	5
2.3 Modelos de oxidación	10
2.3.1 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica	23
2.3.2 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación del monóxido de carbono sobre platino	25
2.3.3 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación acuosa del hierro en medio ácido	27
2.3.4 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico	32
2.3.5 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación de lubricante a alta temperatura	38
2.4 Método de simulación por redes (MESIR)	40
2.4.1 Monopuertas básicas	42
2.4.2 El MESIR como método numérico	47
Capítulo 3: MODELOS EN RED	53
3.1 Modelos en red de la oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica	53
3.2 Modelos en red de la oxidación del monóxido de carbono sobre platino	62
3.3 Modelo en red de la oxidación acuosa del hierro en medio ácido	64

3.4 Modelo en red de la oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico	68
3.5 Modelos en red de la oxidación de lubricante a alta temperatura	72
Capítulo 4: APLICACIONES DE LOS MODELOS DE OXIDACIÓN	75
4.1 Aplicación a la oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica	75
4.2 Aplicación a la oxidación del monóxido de carbono sobre platino	79
4.3 Aplicación a la oxidación acuosa del hierro en medio ácido	92
4.4 Aplicación a la oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico	105
4.5 Aplicación a la oxidación del lubricante a alta temperatura	122
Capítulo 5: EL PROGRAMA OXIPSIS_12	131
5.1 Introducción	131
5.2 Entrada de datos	133
5.3 Tipos de módulos de cálculo	138
5.3.1 Módulo de oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica	138
5.3.2 Módulo de oxidación del monóxido de carbono sobre platino	141
5.3.3 Módulo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido	144
5.3.4 Módulo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico	147
5.3.5 Módulo de oxidación de lubricante a alta temperatura	150
5.4 Simulación y resultados	151
5.4.1 Simulación con PSpice	151
5.4.2 Opciones de representación gráfica	152
SÍNTESIS DE LAS CONTRIBUCIONES Y CONCLUSIONES	157
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

La memoria contiene un CD con el ejecutable del programa OXIPSIS

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

Los primeros intentos del grupo de investigación del Método de Simulación por Redes para resolver problemas de corrosión datan de 2004. A pesar de no obtener resultados publicables por la falta de información necesaria para ejecutar los modelos y la incompleta descripción de las ecuaciones químicas, se pudo verificar la capacidad del método para abordar este tipo de problemas. Resultó evidente la necesidad de una revisión profunda de las ecuaciones básicas.

La propuesta para realizar este trabajo ha cumplido casi un quinquenio. La experiencia desde entonces, debo decir, ha sido muy positiva en todos los sentidos.

El método de redes ya había sido aplicado con éxito en varios campos de la ingeniería, tales como transferencia de calor, reacciones electroquímicas, transporte a través de membranas, problemas inversos, transporte iónico, problemas acoplados de flujo y transporte y otros; todos estos trabajos describen procesos de transporte no lineales. Además, recientemente, ha sido aplicado a mecánica de sólidos deformables. La idea era extender el método a otra aplicación, a saber, la química de la oxidación.

Sin objetivos en principio bien definidos, la primera etapa fue documentarse. Aunque los primeros intentos se centraron en examinar las publicaciones de Lagoudas, dada la gran experiencia de uno de los directores en problemas de frontera móvil, pronto se vio la idoneidad de analizar la corrosión por CO_2 ya que la información disponible en la literatura científica era más abundante. Por tanto, empezamos diseñando un modelo para problemas de corrosión por CO_2 . Los numerosos errores en las ecuaciones recogidas en los distintos artículos relacionados con la corrosión por CO_2 retrasó sensiblemente el desarrollo del primer modelo.

El segundo modelo, oxidación de lubricantes, se resolvió de una manera distinta, ya que el sistema de ecuaciones estaba bien definido.

El tercer modelo, frontera móvil de oxidación, presentaba un sistema de ecuaciones bien establecidas, pero resultó muy complejo implementar el movimiento de la frontera.

El cuarto modelo, oxidación catalítica del monóxido de carbono, no presentó gran problema, sin embargo la interpretación de resultados llevó algún tiempo. Este modelo nos obligó a profundizar en los fundamentos de la teoría del caos.

Por último, el modelo de corrosión por picadura presentó una dificultad añadida, ya que la red de la ecuación de distribución de potencial electrostático nos obligó estabilizar el circuito.

El conjunto de modelos recogidos en la memoria e integrados en el programa OXIPSIS_12, desarrollado en este trabajo, abarcan las principales formulaciones de problemas de oxidación. Los resultados establecen una base firme para la aplicación del método de redes a otros problemas de oxidación.

El trabajo ha sido, además de profundo y exhaustivo, agotador; si bien, las sucesivas metas parciales, bien definidas, nos han permitido cubrir uno a uno los objetivos propuestos y los planteados tras la consecución de algunas de estas metas. Cada meta alcanzada se convertía en una comunicación a un congreso especializado o en un artículo de revista especializada. Al final, como resultados (parciales) de esta hemos elaborado un total de tres comunicaciones a congresos internacionales relacionados con la ingeniería química y de materiales, ya celebrados, y dos artículos en revistas especializadas, uno publicado y otro en fase de revisión. Otros tres artículos, que aluden a diferentes tipos de corrosión, están en fase de desarrollo. Se ha verificado uno de los modelos propuestos aplicándolo a un caso para el que existe solución teórica. Para el resto de aplicaciones, los modelos se han verificado con datos experimentales.

La presente memoria está organizada en 6 capítulos. En el primero, tras esta introducción, se enumeran los objetivos propuestos. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos de la oxidación y del método de simulación por redes, base para el diseño de modelos. Los modelos diseñados para las diferentes formulaciones se explican en el capítulo 3. El capítulo 4, núcleo de la memoria, muestra aplicaciones del método a la resolución de los problemas más representativos de oxidación. El capítulo 5 trata del programa OXIPSIS_12 ©, desarrollado en Matlab para la solución numérica mediante el método de redes de los problemas de oxidación estudiados en esta

memoria y otros del índole similar. Por fin, las contribuciones y conclusiones se describen al final de la memoria, Capítulo 6.

1.2 OBJETIVOS

Se han buscado los siguientes objetivos generales:

- i) Definición del estado del arte, en particular el estudio de la densidad de corriente en los metales, de las ecuaciones de gobierno en el interior de las disoluciones, del procesamiento de la velocidad de reacción y de la condición de Stefan, todo ello apenas tratado en la literatura científica y, en todo caso con numerosos errores y mucha dispersión,
- ii) Elección de las formulaciones más adecuadas para la aplicación del método de redes: condición de electroneutralidad, procesamiento de las ecuaciones de electromigración, adimensionalización del modelo matemático, coberturas fraccionales, etc.

Los objetivos de carácter más específico pueden desglosarse en los siguientes apartados:

- i) Sistematización de la formulación de la densidad de corriente, la condición de Stefan, las leyes de Fick y las ecuaciones de gobierno en el interior de las disoluciones,
- ii) Diseño de modelos en red para el análisis de problemas oxidación,
- iii) Elaboración de un programa para la generación y simulación de modelos. El programa debe elaborar el modelo mediante una interfaz gráfica, arrancar el núcleo de cálculo numérico, y simular y postprocesar los resultados de la simulación de forma eficiente y completa,
- iv) Verificar los modelos mediante resultados teóricos o experimentales.

1.3 PERSPECTIVAS

Son numerosas. En primer lugar, hay que destacar la prioridad de la inclusión de la corrosión de otros materiales sólidos, distintos del acero y el titanio, en OXIPSIS_12. Relacionada con la propuesta anterior, es necesario mencionar el interés de la elaboración de un manual de uso y aplicaciones del programa, incluyendo un texto con ejemplos de aplicación para adiestramiento.

Como posibles líneas de trabajo podemos mencionar: i) análisis con otros coeficientes y otros materiales; ii) incorporación de otras reacciones químicas; iii) extensión a problemas 2D, que solo requiere modificar el programa OXIPSIS_12, iv) planteamiento de problemas inversos en sus diferentes vertientes merced a la experiencia del método para este problema en otros campos, v) estudios de refinamiento de malla para la aplicación a dominios irregulares...

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 INTRODUCCIÓN

Como es habitual en las memorias de tesis, los fundamentos teóricos de esta investigación se recogen en un capítulo inicial, permitiendo así hacer referencia al mismo en cualquier parte del texto. En este capítulo, pues, se presentan las ecuaciones que definen el modelo matemático del proceso de oxidación. La solución numérica de estos problemas mediante el método de simulación por redes es uno de los objetivos principales de esta memoria.

Para desarrollar los modelos matemáticos comenzamos con una clasificación de los tipos de oxidación revisando las ecuaciones básicas que constituyen el punto de partida para el diseño de los modelos en red.

2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material por reacción química o electroquímica oxidativa con su medio ambiente, ASM Handbook [2003]. Este término se aplica normalmente a metales; prefiriéndose el término degradación para el ataque químico directo en materiales cerámicos, aceites y polímeros.

En materiales metálicos, la corrosión se puede definir, de forma más precisa, como un proceso de oxidación electroquímica, es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra. Cuando esta oxidación transcurre en un medio líquido y el intercambio de electrones se produce sin necesidad de la formación de un par galvánico, el fenómeno se denomina oxidación química.

La consecuencia del ataque químico es una alteración de las propiedades de los materiales afectados, que puede venir acompañada de una pérdida de masa. Esta circunstancia hace aconsejable, cuando no necesario, adoptar ciertas medidas de

protección, así como realizar ensayos de los que obtener información acerca del estado del material, ASM Handbook [2003].

En términos económicos se estima que aproximadamente el 5% del PIB de un país industrializado se gasta directa o indirectamente en prevenir y corregir problemas relacionados con la corrosión metálica, ASM Handbook [2003]. Este alto coste incentiva el desarrollo de un control firme sobre el proceso de corrosión por parte de las empresas. Otro ejemplo ilustrativo es el caso de la degradación de lubricantes. Así, si todos los habitantes en Estados Unidos que realizan el cambio de aceite de motor lo reciclaran, habría suficiente aceite para más de 50 millones de automóviles por año, EPA [2012].

Comprender los fundamentos de la corrosión no solo permite identificar sus mecanismos, sino también conocer los medios apropiados de protección y predecir el comportamiento de materiales en condiciones de servicio.

En cuanto a la clasificación, tradicionalmente, en función del medio en que tienen lugar, se distinguen dos procesos corrosivos básicos:

- Corrosión seca
- Corrosión húmeda

Esta clasificación se puede establecer también por la diferencias en los mecanismos que producen la corrosión, como la naturaleza electroquímica de las reacciones que ocurren en solución acuosa (corrosión húmeda) o la formación de capas de óxido de mayor espesor en aire a alta temperatura (corrosión seca). Aunque esta clasificación también presenta semejanzas como (ASM Handbook [2003]):

- Las etapas iniciales de la reacción, que incluyen la adsorción de especies químicas en la superficie de metal,
- La nucleación y crecimiento de capas de óxido y otros compuestos

La corrosión seca tiene lugar cuando el material se encuentra sometido a la acción de gases, generalmente a temperaturas elevadas, que impiden la existencia de un electrolito condensado. Esta corrosión se produce en calderas, en la zona de contacto con los productos de la combustión.

Inicialmente, la superficie del material se recubre con una capa de producto de oxidación. El óxido de esta capa, formado por una distribución regular de cationes metálicos y aniones de óxido, contiene intersticios por los que se difunden los iones, contribuyendo al crecimiento de la capa de óxido, ASM Handbook [2003], Figura 2.2-1.

En la Figura 2.2-2 se muestra un modelo simplificado de las fases a considerar para analizar el movimiento de iones y electrones, o corriente eléctrica, proporcional a la velocidad de crecimiento de la capa de óxido.

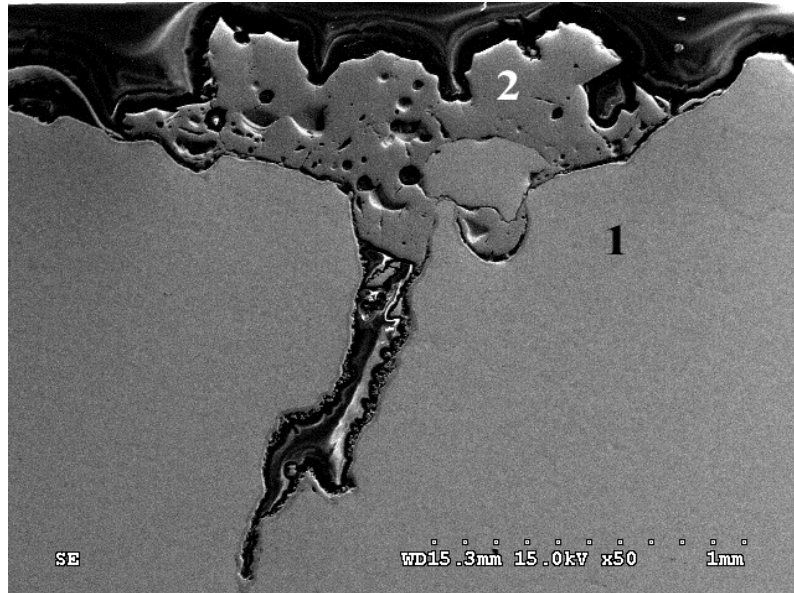


Figura 2.2-1 Penetración de la frontera de corrosión: (1) sustrato (2) capa de óxido

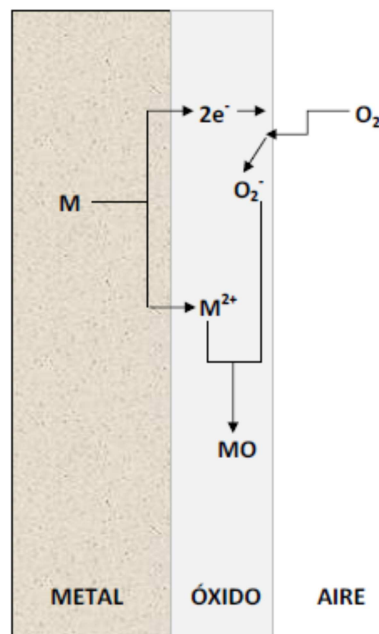


Figura 2.2-2 Modelo simplificado de corrosión seca

La corrosión húmeda tiene lugar cuando el material se encuentra en medios acuosos y, normalmente, a temperatura ambiente o no muy elevada, situación más frecuente

que la del otro tipo de corrosión. Se puede encontrar en tuberías, tanques, intercambiadores, etc.

Los componentes de la zona afectada son:

- Dos zonas con distinto potencial electródico: El ánodo que cede electrones y se corroe, $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$, y el cátodo que absorbe electrones, $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$
- Un electrolito, conductor eléctrico líquido, que contiene los elementos característicos del medio corrosivo, que puede ser ácido, $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$, o básico, $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- Una conexión eléctricamente conductora entre ánodo y cátodo

El metal, que constituye el ánodo, contribuye a la corrosión con los cationes formados, que pasan a la disolución. Mientras, los electrones se desplazan por el propio metal a zonas catódicas, ASM Handbook [2003]. Como hemos mencionado, en disoluciones neutras o básicas los cationes metálicos reaccionan formando hidróxidos metálicos, o también óxidos metálicos hidratados.

En la Figura 2.2-3 se muestra un modelo simplificado con los elementos necesarios para analizar el intercambio de iones y electrones.

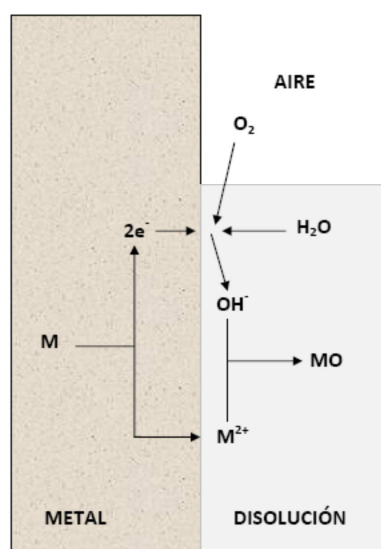


Figura 2.2-3 Modelo simplificado de corrosión húmeda

Si en lugar de considerar el tipo de medio como criterio de clasificación se considera el mecanismo de la corrosión, la clasificación de Shreir resulta más apropiada, ASM Handbook [2003]. Ésta distingue entre:

- Reacción directa del metal con su entorno sin formación de películas intermedias ni transporte de cargas,
- Reacción en sistemas electrolíticos

Los sistemas electrolíticos pueden clasificarse a su vez como:

- Con ánodo y cátodo inseparable,
- Con ánodo y cátodo separados,
- Con ánodo y cátodo de tipo diferencial

Entre los sistemas electrolíticos con ánodo y cátodo inseparables se encuentran los metales inmersos en disoluciones uniformes. La reacción en estos sistemas, mencionada como corrosión química, está incluida en la categoría de corrosión húmeda. En sistemas electrolíticos donde el ánodo y el cátodo están separados, se produce un flujo macroscópico de carga a través del metal. La reacción en estos sistemas, mencionada como corrosión electroquímica, está incluida también en la categoría de corrosión húmeda. En sistemas electrolíticos con ánodo y cátodo de tipo diferencial, la interfase metal/óxido actúa como ánodo, Figura 2.2-2, mientras que la interfase óxido/oxígeno lo hace como cátodo. La reacción en estos sistemas se ha incluido en la anterior clasificación como corrosión seca.

En la zona sometida a reacciones químicas asociadas a la corrosión húmeda, las concentraciones de los iones pueden superar el límite de solubilidad y precipitar en forma de sales sobre la interfase. Esta transformación ocurre en dos etapas: nucleación de la fase sólida y crecimiento de los núcleos.

La nucleación es consecuencia de fluctuaciones locales rápidas, a escala molecular, en una fase homogénea en estado de equilibrio metaestable. Puede desarrollarse de dos formas distintas, denominadas primaria y secundaria, Crystallization Technology Handbook [2001]. La nucleación primaria, que se inicia con un pequeño cristal que genera sucesivas capas, se divide en dos tipos:

- Nucleación homogénea, sin influencia de sustancias extrañas,
- Nucleación heterogénea, con influencia de sustancias extrañas, generalmente partículas sólidas, que aumentan la velocidad del proceso,

La nucleación secundaria es la formación de un cristal de una determinada especie en un medio con cristales de otra especie y con influencia sobre este proceso. En este tipo de nucleación, los cristales en crecimiento colisionan entre sí y con la superficie sólida.

La velocidad de crecimiento de los núcleos está influida por diferentes factores físicos, tales como la tensión superficial de la solución, la presión, la temperatura, el número de Reynolds, la sobresaturación o diferencia entre la concentración instantánea y la de saturación, el tiempo de retención o duración de la cristalización, etc, Crystallization Technology Handbook [2001]. Cuando la sobresaturación no es nula ambos procesos, nucleación y crecimiento, son simultáneos. En caso contrario se alcanza el equilibrio y la cristalización se detiene.

La relación entre las velocidades de nucleación y crecimiento determina la forma y el tamaño de los granos y la velocidad de crecimiento de la capa. Una vez que la sal comienza a precipitar sobre la interfase, la velocidad de corrosión disminuye debido a la formación de una barrera de difusión y a la disminución de superficie descubierta de la interfase, que se va cubriendo por la sal.

2.3 MODELOS DE OXIDACIÓN

Al margen de las clasificaciones anteriores, establecidas según un criterio químico, puede resultar más adecuado analizar el fenómeno centrándonos en la interfase y los procesos que compiten con la reacción química. Desde este punto de vista, las especies involucradas en la transformación deben seguir una ruta definida por las siguientes etapas, Costa [1981] y Alonso-Vante [2005]:

- Transporte de materia: Reacciones químicas, difusión, convección y/o migración
- Interacción física: adsorción y desorción
- Transferencia de carga: reacción electroquímica, adsorción y desorción química
- Integración a la red cristalina: electrocristalización

Suponiendo soluciones diluidas ideales, la velocidad de una reacción química homogénea puede expresarse como:

$$v = (-1)^p \frac{1}{a_j} \frac{dc_j}{dt} \Big|_{R. química} = k_f \prod_{i=1}^{n_r} c_{r,i} - k_b \prod_{i=1}^{n_p} c_{p,i} \quad (2.3-1)$$

donde p toma el valor cero cuando la especie j es un producto, y la unidad cuando es un reactivo; a_j es el coeficiente estequiométrico para la especie j ; k_f y k_b son las constantes de velocidad de la reacción directa e inversa; $c_{r,i}$ es la concentración de la especie i de los reactivos, y $c_{p,i}$ es la concentración de la especie i de los productos.

La constante de velocidad de la reacción directa, k_f , depende generalmente de la temperatura, relación que se suele ajustar mediante la siguiente expresión, Anderko y Young [1999], Comprehensive Chemical Kinetics [1972], Nesic y Lee [2002], Nesic et al. [2001] y Palmer y van Eldik [1983]:

$$\log_{10}(a_1 \cdot k_f) = a_2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot T^3 + a_6 \cdot \log_{10} T + a_7/T \quad (2.3-2)$$

donde a_j representa cada uno de los coeficientes de ajuste.

La constante de velocidad de la reacción inversa, k_b , se define por el cociente de la constante de velocidad de la reacción directa, k_f , y la constante de equilibrio, K . A su vez, la constante de equilibrio depende generalmente de la temperatura, la presión y la fuerza iónica, que es una función de las concentraciones de los iones presentes. Esta dependencia se suele ajustar mediante la siguiente expresión, Anderko y Young [1999], Comprehensive Chemical Kinetics [1972], Nesic y Lee [2002], Nesic et al. [2001] y Palmer y van Eldik [1983]:

$$\begin{aligned} \log_{10}(a_1 \cdot K) = & a_2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot T^3 + a_6 \cdot \log_{10} T + a_7/T \\ & + a_8 \cdot P + a_9 \cdot \left(\frac{1}{2} \sum c_j z_j^2 \right) + a_{10} \cdot \left(\frac{1}{2} \sum c_j z_j^2 \right)^{0.5} \end{aligned} \quad (2.3-3)$$

donde a_j representa cada uno de los coeficientes de ajuste. La expresión entre paréntesis de los últimos términos de la ecuación 2.3-3 es la fuerza iónica, siendo c_j y z_j la concentración y la carga de cada ión, respectivamente.

A su vez, la reacción electroquímica incorpora dos procesos, Bockris y Conway [1995], y Gacitúa [2008]:

- Transferencia de masa: el ión se mueve hacia la superficie,
- Transferencia de carga: el ión se mueve hacia el electrodo

Una vez enumerados los procesos que pueden tener lugar, hay que identificar el mecanismo de transferencia más lento, que es el que controlará la reacción. Existen las siguientes opciones (Bockris y Conway [1995] y Gacitúa [2008]):

- Control por transferencia de carga,
- Control por transferencia de masa,
- Control mixto

Cuando el fenómeno más lento es el paso del ión a través de la capa de iones de la interfase, se produce el control por transferencia de masa, que viene definido por la densidad de corriente total, j (Bockris y Conway [1995], y Gacitúa [2008]).

Antes de analizar el paso de los iones a través de la interfase, conviene establecer la relación entre la velocidad de la reacción química y la densidad de corriente, variable utilizada generalmente en la descripción de estos procesos. Si la reacción viene representada por $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, las leyes de Faraday permiten obtener la equivalencia cuantitativa entre cantidad de materia transformada, dc_{ox} , y número de cargas intercambiadas, n , a través de la interfase, $dQ = -nF \cdot dc_{ox}$. Por tanto, se puede utilizar la densidad de corriente para valorar la velocidad (Costa [1981]):

$$j = nFv \quad (2.3-4)$$

Otro factor importante para analizar la transferencia de carga es la diferencia de potencial originada entre las dos fases conductoras contiguas. Como cada fase considerada individualmente ha de ser eléctricamente neutra, en la interfase debe presentarse una separación de cargas.

En el sistema metal-disolución, la ordenación estructural de la interfase, denominada doble capa electroquímica, permite explicar el comportamiento cinético de los procesos de electrodo, pues la velocidad de la reacción electródica varía con el potencial en la interfase y depende del número de especies electroactivas presentes en dicha zona, Costa [1981].

El modelo más sencillo de distribución de los iones en la interfase metal-disolución fue propuesto por Helmholtz, y supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas en el lado del metal y otras en el lado de la disolución, de forma que el conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas. El exceso de carga sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta en la disolución. La Figura 2.3-1 representa este modelo.

Así, las densidades de corriente, ecuación 2.3.-4, para las reacciones directa e inversa son:

$$j_c = nFv_{red} \quad (2.3-5)$$

$$j_a = nFv_{ox} \quad (2.3-6)$$

donde v_{red} y j_c son la velocidad y densidad de corriente, respectivamente, de la reacción directa (de reducción o catódica) y v_{ox} y j_a la velocidad y densidad de corriente, respectivamente, de la reacción inversa de oxidación (o anódica), Costa [1981], Aldaz [2001] y ASM Handbook [2003].

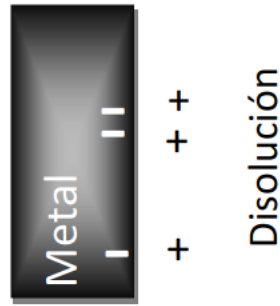


Figura 2.3-1 Doble capa electroquímica. Modelo de Helmholtz

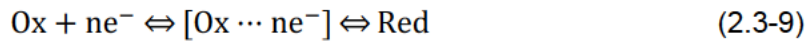
A partir de la cinética química se conocen las velocidades de reacción directa e inversa:

$$v_{\text{red}} = k_c c_{\text{ox}}^i \quad (2.3-7)$$

$$v_{\text{ox}} = k_a c_{\text{red}}^i \quad (2.3-8)$$

donde c_{ox}^i y c_{red}^i son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente, en la interfase, y k_c y k_a las constantes de velocidad catódica y anódica, respectivamente.

Si la reacción viene representada por:



la velocidad de la semirreacción a la derecha, según la ecuación 2.3-7, viene dada por

$$v_{\text{red}} = k_c c_{\text{ox}}^i = k_{c1} c_{[\text{Ox} \cdots ne^-]}^i \quad (2.3-10)$$

donde k_{c1} es la constante de velocidad entre el estado de transición y la especie reducida. Esta constante de velocidad de descomposición de la especie en el estado de transición es proporcional a la frecuencia de vibración del ión en estado de transición, ν .

Cinéticamente, la semirreacción a la izquierda de la ecuación 2.3-9 puede ser tratada como un pre-equilibrio, por lo que la concentración de la especie del estado de transición puede escribirse en la forma:

$$c_{[\text{Ox} \cdots ne^-]}^i = K_{c1} c_{\text{ox}}^i \quad (2.3-11)$$

donde K_{c1} es la constante de equilibrio. Esta constante viene definida por la mecánica estadística (Laidler [1983]):

$$K_{c1} = \frac{k_b T}{h \nu} e^{-\frac{\Delta G_{\text{red}}^{\ddagger}}{RT}} \quad (2.3-12)$$

donde K_b es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck y $\Delta G_{red}^{\circ\ddagger}$ la energía libre de activación de la reacción de reducción.

A partir de las ecuaciones 2.3-7 y 2.3-10 a 2.3-12, se puede definir la velocidad de reacción directa como:

$$v_{red} = k_c c_{ox}^i = \frac{K_b T}{h} c_{ox}^i e^{-\frac{\Delta G_{red}^{\circ\ddagger}}{RT}} \quad (2.3-13)$$

y análogamente para la reacción inversa:

$$v_{ox} = k_a c_{red}^i = \frac{K_b T}{h} c_{red}^i e^{-\frac{\Delta G_{ox}^{\circ\ddagger}}{RT}} \quad (2.3-14)$$

donde $\Delta G_{ox}^{\circ\ddagger}$ es la energía libre de activación de la reacción de oxidación. Ésta, para un proceso electroquímico, se separa en dos componentes: la energía libre de activación "química", $\Delta G_0^{\circ\ddagger}$, que es independiente del campo eléctrico existente en la interfase y función del propio proceso de reacción química, y el cambio de energía potencial asociado al campo eléctrico, Figura 2.3-2. Esta última magnitud se define en la forma $Q \cdot \Delta E = n \cdot F \cdot \Delta E = n \cdot F \cdot (E - E_0)$, donde E es el potencial del electrodo y E_0 el potencial estándar de equilibrio asociado a una densidad de corriente nula para idénticas concentraciones de las especies, oxidada y reducida, en la solución. Ahora se pueden definir las energías libres de activación como:

$$\Delta G_{ox}^{\circ\ddagger} = \Delta G_{0,ox}^{\circ\ddagger} - \alpha n F \Delta E \quad (2.3-15)$$

$$\Delta G_{red}^{\circ\ddagger} = \Delta G_{0,red}^{\circ\ddagger} + (1 - \alpha) n F \Delta E \quad (2.3-16)$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga que pondera el cambio de potencial en el estado de transición, punto de máxima energía libre de activación, G .

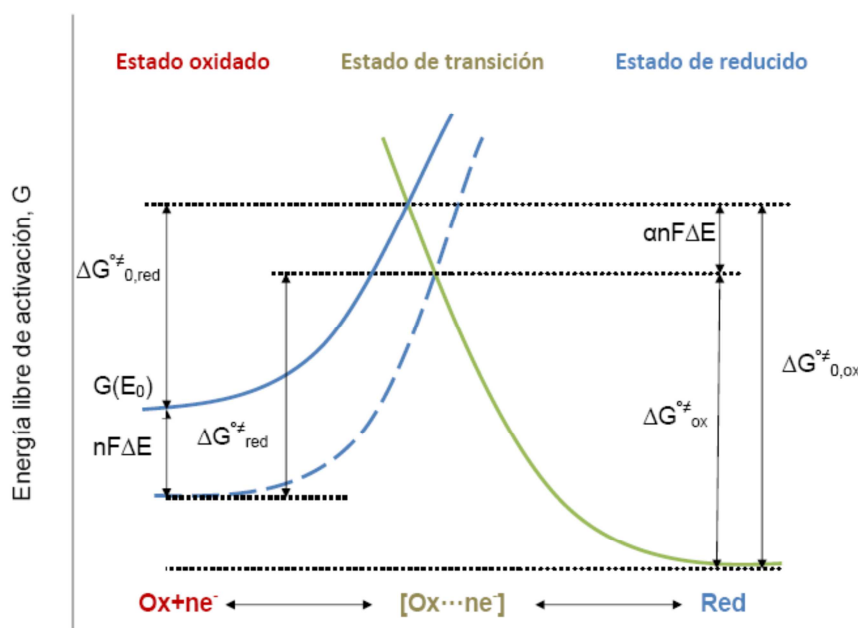


Figura 2.3-2 Representación esquemática de la energía libre de activación en una reacción oxidación-reducción

Si se relacionan las expresiones 2.3-15 y 2.3-16, y se expresan las constantes de velocidad en función de la constante de velocidad estándar, k° , se pueden reescribir las ecuaciones 2.3-13 y 2.3-14, Costa [1981] y ASM Handbook [2003], en la forma:

$$v_{\text{red}} = k^\circ c_{\text{ox}}^i e^{\frac{-(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}} \quad (2.3-17)$$

$$v_{\text{ox}} = k^\circ c_{\text{red}}^i e^{\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}} \quad (2.3-18)$$

Las reacciones directa e inversa se producen simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total, j , es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones. A partir de las ecuaciones 2.3-5, 2.3-6, 2.3-17 y 2.3-18 se puede escribir:

$$j = j_a - j_c = nFk^\circ \left[c_{\text{red}}^i e^{\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}} - c_{\text{ox}}^i e^{\frac{-(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}} \right] \quad (2.3-19)$$

Dado que en reacciones controladas por transferencia de carga el proceso de transporte de masa es rápido, las concentraciones en la interfase son iguales a las existentes en el seno de la disolución, e independientes del potencial del electrodo.

Cuando el proceso se encuentra en equilibrio, $E=E_e$, y la densidad de corriente se anula. A partir de la ecuación 2.3-19 puede obtenerse:

$$c_{red}^i e^{\frac{\alpha n F (E_e - E_0)}{RT}} = c_{ox}^i e^{\frac{-(1-\alpha) n F (E_e - E_0)}{RT}} \quad (2.3-20)$$

y de aquí:

$$E_e = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}^i}{c_{red}^i}; \quad c_{ox}^i \neq c_{red}^i \quad (2.3-21)$$

denominada ecuación de Nernst. Reformulando la ecuación 2.3-19 a partir de E_e

$$j = j_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (2.3-22)$$

donde η , denominado sobrepotencial, es la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio, $E - E_e$, Costa [1981] y ASM Handbook [2003]. Usando la ecuación 2.3-19, la densidad de corriente de intercambio, j_0 , viene dada por

$$\begin{aligned} j_0 &= n F k^0 c_{red}^i e^{\frac{\alpha n F (E_e - E_0)}{RT}} = n F k^0 c_{ox}^i e^{\frac{-(1-\alpha) n F (E_e - E_0)}{RT}} \\ &= n F k^0 (c_{red}^i)^{1-\alpha} (c_{ox}^i)^{\alpha} \end{aligned} \quad (2.3-23)$$

y representa el valor idéntico de las densidades de corriente parciales, anódica y catódica, cuando la reacción está en equilibrio. Esta magnitud informa del grado de reversibilidad de la reacción.

La expresión 2.3-22 se conoce como ecuación de Butler-Volmer. La Figura 2.3-3 representa la variación de las densidades de corriente catódica, anódica y total en función del sobrepotencial, Costa [1981] y ASM Handbook [2003].

Bajo la hipótesis de sobrepotenciales anódicos o catódicos muy grandes, es posible despreciar una de las corrientes parciales frente a la otra y la ecuación 2.3-22 toma la forma de la densidad de corriente catódica o anódica

$$j \approx j_c = -j_0 \left[e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad E \ll E_e \quad (2.3-24)$$

$$j \approx j_a = j_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right] \quad E \gg E_e \quad (2.3-25)$$

Tomando logaritmos, estas dos ecuaciones se transforman en la expresión más general

$$\eta = a \pm b \cdot \log |j| \quad (2.3-26)$$

denominada ecuación de Tafel, Costa [1981] y ASM Handbook [2003].

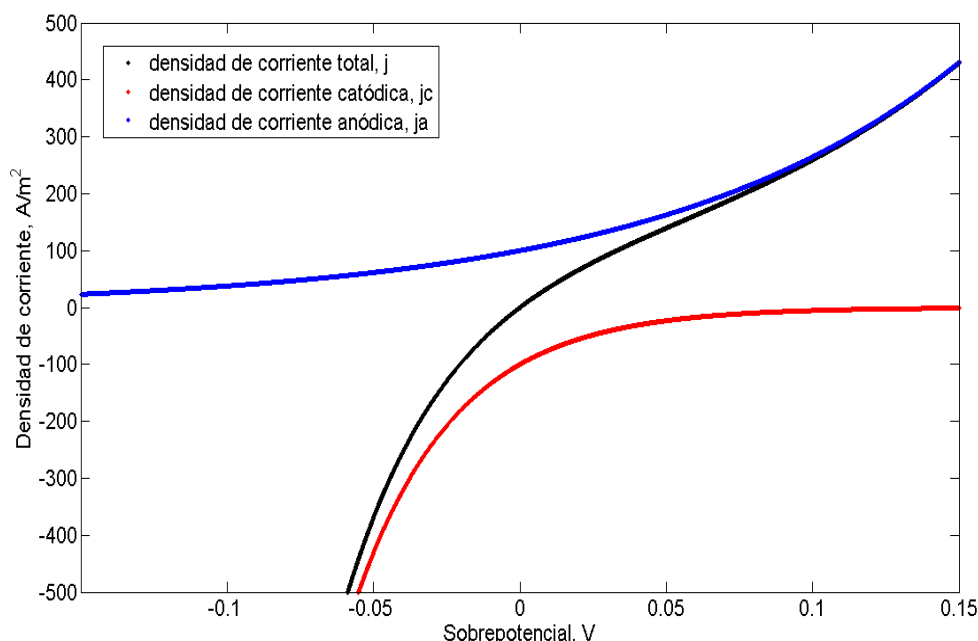


Figura 2.3-3 Relación de las densidades de corriente catódica, anódica y total con la sobretensión: $j_0=100 \text{ A/m}^2$, $\alpha=0.25$, $n=1$ y $T=298 \text{ K}$

En el control por transferencia de masa, difusión más lenta que el paso del ión a través de la doble capa electroquímica, la concentración de la especie electroactiva es uniforme en el seno de la disolución, lejos de la superficie del metal. Además, paralelamente a la superficie del electrodo se forma una capa donde existe un gradiente de concentración.

En los casos en que el líquido fluye tangencialmente a la superficie del metal se pueden distinguir dos subcapas en la capa límite: subcapa de difusión molecular y subcapa de difusión turbulenta. En la capa límite, el proceso de convección es paralelo a la interfase metal-líquido y no contribuye mucho al transporte de especies; aunque los remolinos turbulentos transitorios pueden penetrar profundamente en dicha capa alterando significativamente la velocidad de transporte de especies. Muy cerca de la interfase, el efecto anterior es bastante reducido y se puede considerar que las especies se transportan solo por difusión molecular. El efecto de convección turbulenta contribuye al transporte de especies en el seno de la disolución, incrementando así la velocidad del proceso electroquímico y, por tanto, la velocidad de corrosión correspondiente.

El espesor de la capa límite del líquido, $\delta-\delta_i$, es típicamente una función del número de Reynolds. Para tuberías este parámetro vale

$$\delta - \delta_f = 25dRe^{-7/8} \quad (2.3-27)$$

donde d es el diámetro hidráulico, $Re = \rho U d / \mu$ el número de Reynolds, U la velocidad del fluido en el seno de la disolución, ρ la densidad, y μ la viscosidad dinámica. Estos parámetros son función de la temperatura y vienen dados por:

$$\rho = 753.596 + 1.87748 \cdot T - 0.003564 \cdot T^2 \quad (2.3-28)$$

$$\mu = 0.001002 \cdot 10^{\frac{1.3277 (293.15-T) - 0.001053 (298.15-T)^2}{T-168.15}} \quad (2.3-29)$$

En estado estacionario, el flujo asociado a la difusión molecular de cada especie electroactiva, ϕ_j^m , cerca de la interfase metal-líquido, va en sentido opuesto al gradiente de concentración y, si éste es débil, podrá aproximarse por el primer término de la serie de Taylor. Esta expresión constituye la primera ley de Fick, Costa [1981] y ASM Handbook [2003], mediante la dependencia lineal

$$\phi_j^m = -D^m \left(\frac{\partial c_j}{\partial x} \right)_{x=0} \approx -D^m \frac{c_j - c_j(0)}{\delta} \quad (2.3-30)$$

donde D^m es el coeficiente de difusión molecular, c_j y $c_j(0)$ las concentraciones de la especie j en el seno de la disolución y en la interfase, respectivamente, y δ el espesor de la capa porosa que las especies atraviesan por difusión.

Sustituyendo velocidad por flujo en la ecuación 2.3-4, se obtiene

$$j_j = -n_j F \phi_j^m = -n_j F D^m \left(\frac{\partial c_j}{\partial x} \right)_{x=0} = -n_j F D^m \frac{c_j - c_j(0)}{\delta} \quad (2.3-31)$$

Cuando la concentración de especie electroactiva junto a la interfase se anula, la corriente alcanza su valor máximo y se denomina corriente límite por difusión

$$j_{lim} = -n_j F D^m \frac{c_j}{\delta} \quad (2.3-32)$$

Con las expresiones 2.3-31 y 2.3-32 se puede obtener una relación general entre las concentraciones en el seno de la disolución y en la interfase, relación válida tanto para la reacción catódica como para la anódica.

$$\frac{c_{ox}(0)}{c_{ox}} = 1 - \frac{j}{j_{c,lim}} \quad (2.3-33)$$

$$\frac{c_{red}(0)}{c_{red}} = 1 - \frac{j}{j_{a,lim}} \quad (2.3-34)$$

La ecuación 2.3-30 se refiere al flujo de la especie j cerca de la interfase metal-líquido. Aplicando el teorema de Stokes, se puede relacionar el flujo con la variación de la concentración:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V c_j \cdot dV = - \int_{\partial V} \phi_j \cdot dS \quad \frac{\partial c_j}{\partial t} + \frac{\partial \phi_j}{\partial x} = 0 \quad (2.3-35)$$

Combinando las ecuaciones 2.3-35 y 2.3-30 se deriva la ecuación de difusión o segunda ley de Fick

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D^m \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) = 0 \quad (2.3-36)$$

Análogamente, para la difusión turbulenta la ecuación 2.3-36 se transforma en:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D^t \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) = 0 \quad (2.3-37)$$

Las ecuaciones 2.3-30 y 2.3-37 pueden ser utilizadas también para modelizar la difusión de la especie j en el interior del metal:

$$\phi_j = -D \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (2.3-38)$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) = 0 \quad (2.3-39)$$

Una de las especies que se difunde en el metal y que reacciona con él es el oxígeno, que da origen a una fase nueva, el óxido, con difusividad diferente. Por tanto, se genera una nueva interfase que avanza dentro del metal a medida que éste se convierte en óxido. La posición de esta interfase se puede representar mediante una función, $X(t)$. Suponiendo que la velocidad de la reacción química es mucho mayor que la de la difusión, no se comete un error apreciable considerándola instantánea. Por tanto, tan pronto como la concentración de oxígeno alcance un valor crítico, c_{cr} , en un punto, la interfase de oxidación se desplazará hacia dicho punto. El fenómeno descrito constituye un problema de frontera móvil.

La diferencia entre valores de flujo en la frontera entre ambas fases es responsable del avance de la interfase. Aplicando la ecuación de conservación a las concentraciones, tenemos

$$\phi_1(X) - \phi_2(X) = \Delta c \cdot \frac{dX}{dt} \quad (2.3-40)$$

donde Δc es el salto de concentración de oxígeno en la interfase, y los subíndices 1 y 2 se refieren a las fases óxido y metal, respectivamente. La ecuación 2.3-40 es la llamada condición de Stefan.

A partir de las ecuaciones 2.3-38 y 2.3-40 se puede escribir

$$-D_1 \frac{\partial c_1(x,t)}{\partial x} = -D_2 \frac{\partial c_2(x,t)}{\partial x} + \Delta c \cdot \frac{dx}{dt}, \quad t > 0 \quad (2.3-41)$$

Debe observarse que la expresión anterior de la ley de Fick es válida cuando la fracción másica de oxígeno es pequeña y la densidad másica de la solución de oxígeno, tanto en la fase óxido como metal, es aproximadamente constante, Slattery [1994].

En el control mixto, la difusión tiene velocidad similar a la del paso del ión a través de la doble capa, por lo que aparecen diferencias entre las concentraciones de las especies en la interfase y en el seno de la disolución, ASM Handbook [2003].

La expresión para el control mixto se puede aproximar a partir de la ecuación 2.3-22, válida para sistemas controlados únicamente por la transferencia de carga, mediante la ponderación del efecto de la diferencia entre las concentraciones de las especies en la interfase y en el seno de la disolución, Costa [1981] y ASM Handbook [2003]

$$j = j_0 \left[\frac{c_{red}^i}{c_{red}} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{c_{ox}^i}{c_{ox}} e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (2.3-42)$$

A través de ecuaciones 2.3-33, 2.3-34 y 2.3-42 se puede obtener una expresión para la densidad de corriente total que no dependa explícitamente de las concentraciones.

$$j = j_0 \left[\left(1 - \frac{j}{j_{a,lim}} \right) e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \left(1 - \frac{j}{j_{c,lim}} \right) e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (2.3-43)$$

A partir de esta ecuación se deducen las expresiones para la reacción catódica y anódica respectivamente, Costa [1981]:

$$\frac{1}{j_c} = \frac{1}{j_{c,lim}} + \frac{1}{j_{c,tc}} \quad (2.3-44)$$

$$\frac{1}{j_a} = \frac{1}{j_{a,lim}} + \frac{1}{j_{a,tc}} \quad (2.3-45)$$

donde $j_{a,tc}$ y $j_{c,tc}$ representan las densidades de corriente de transferencia de carga pura anódica y catódica, respectivamente.

Finalmente, deben analizarse los procesos de nucleación y crecimiento de óxido. La ecuación cinética que rige la nucleación primaria es:

$$\frac{dN}{dt} = k_n(c - c^*)^n \quad (2.3-46)$$

donde N es el número de núcleos por unidad de volumen, k_n la constante de velocidad, n un exponente empírico, y c y c^* las concentraciones instantánea y de saturación, respectivamente, del soluto, Crystallization Technology Handbook [2001].

Un modelo propuesto para la nucleación secundaria es:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 M_T^j (c - c^*)^b \quad (2.3-47)$$

donde k_1 es la constante de velocidad, M_T la densidad de la solución, y j y b exponentes empíricos.

Una vez revisadas las expresiones que gobiernan la difusión, el paso de la capa electroquímica, las reacciones químicas y la nucleación, se puede hacer una selección de los procesos que incorporen estos fenómenos. En este estudio se van a analizar procesos de oxidación mediante modelos implementados siguiendo el método de redes. Así, en función de las interfases implicadas, estos son:

- Oxidación en interfase metal-aire, cuyo mecanismo fundamental es una difusión,
- Oxidación en interfase metal-aire con procesos de adsorción,
- Oxidación en interfase metal-líquido en medio ácido,
- Oxidación en interfase metal-líquido en medio básico,
- Oxidación en interfase líquido-aire

Como ejemplo de oxidación en interfase metal-aire se ha seleccionado la oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica, concretamente el SiC/Ti, caracterizado por su alta resistencia. Este proceso de deterioro contribuye significativamente a dañar la matriz metálica del compuesto, formando una capa de óxido quebradizo, Wittig y Allen [1994], Gabb et al. [1991], Lerch et al. [1990], Bartolotta y Verrilli [1992] y Revelos y Smith [1992]. Las investigaciones de la capa de óxido, Lagoudas et al. [1995] y Ding y Lagoudas [1998], han demostrado que es altamente porosa, permitiendo la difusión de oxígeno y la posterior oxidación de la matriz de titanio.

El fenómeno está controlado por la transferencia de masa. Esta difusión, modelizada por varios autores, Truesdell [1962], Edelen [1975], Aifantis [1980] y Weitsman [1987],

se resuelve aplicando las ecuaciones de conservación de masa y momento al flujo de la especie, junto con una selección apropiada de las ecuaciones constitutivas. Mediante la segunda ley de Fick, el problema mecánico se desacopla del proceso de difusión.

Como ejemplo de oxidación en interfase metal-aire, con adsorción, se ha seleccionado la oxidación del monóxido de carbono sobre platino, que aparece en los convertidores catalíticos de metales nobles, componentes habituales de los vehículos con motor de explosión. En la mayoría de los estudios sobre convertidores catalíticos se emplearon simples expresiones de velocidad explícitas, a pesar de las frecuentes constataciones del estado estacionario isotérmico múltiple y de las oscilaciones auto-sostenidas. Este fenómeno está controlado por la cinética química.

Como ejemplo de oxidación en interfase metal-líquido, en medio ácido, se ha seleccionado la oxidación acuosa generalizada del hierro. Éste es el caso de la corrosión interna por CO_2 en la industria petrolera y del gas natural, problema reconocido desde hace años y, a pesar de los intentos de desarrollar modelos predictivos, los mecanismos subyacentes a la corrosión aún no se entienden completamente, Adams et al. [1996], Anderko y Young [1999], Bonis y Crolet [1989], Dayalan et al. [1998], de Waard y Lotz [1993], de Waard y Milliams [1975, 1991], de Waard et al. [1995], Gunaltun [1996], Jepson et al. [1997], John et al. [1998], Nesic y Lee [2002], Nesic et al. [1995], Nordsveen et al. [2003], Pots [1995], Srinivasan y Kane [1996] y Zhang et al. [1997].

Igual que para el tipo de corrosión mencionado, desde hace años se ha tratado de desarrollar modelos predictivos, aunque aún no se entienden completamente los mecanismos asociados a este tipo de corrosión, Nesic et al. [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003] y Nordsveen et al. [2003]. Este fenómeno sigue un mecanismo de transferencia de control mixto.

Como ejemplo de oxidación en interfase metal-líquido en medio básico se ha seleccionado la oxidación acuosa por picadura del hierro. La corrosión por picadura es una de las formas más comunes de la corrosión localizada. Su estudio es interesante debido al hecho de que la mayor parte del material no se corroe, de hecho, es pasivo y estable. Este tipo de corrosión se produce en zonas del metal que están en contacto con pequeños volúmenes de solución electrolítica, tales como grietas, zonas bajo tensión, etc. Después de que la solución entre en la grieta, los productos de corrosión se acumulan, ya que ésta dificulta su salida. El cambio resultante en la composición de la solución acelera la corrosión en la grieta, Hebert y Alkire [1983]. En la actualidad se

aplican diversos modelos para predecir la corrosión por picadura, aunque aún no se entienden completamente los mecanismos asociados a este tipo de corrosión, Sharland y Tasker [1988], Sharland [1988] y Walton [1990]. Este fenómeno sigue un mecanismo de transferencia de control mixto.

Si el proceso de corrosión no se comprende bien y no se toman precauciones, puede producirse un fallo catastrófico de las estructuras con el tiempo. Todo el mundo ha sufrido económicamente los procesos de corrosión, ya sea directa o indirectamente. En 1975, el coste de la corrosión en Estados Unidos era de 70 mil millones de dólares por año, aproximadamente el 4,2% del PIB. Este valor se incrementó a 552 mil millones de dólares por año para el 1999, aproximadamente el 6% del PIB.

Como ejemplo de oxidación en interfase líquido-aire se ha seleccionado la oxidación de lubricante a alta temperatura. La degradación de los lubricantes conduce a cambios en sus propiedades químicas y físicas que afectan al rendimiento de los equipos que los usan y, en consecuencia, a la frecuencia de renovación del lubricante. Las pérdidas económicas asociadas a la pérdida de rendimiento han estimulado el desarrollo de modelos cinéticos que se utilizan para predecir la degradación oxidativa del lubricante, Hsu y Chen [2003], Diaby et al. [2010], Bowman y Stachowiak [1996] y Bartz [1998]. Este fenómeno está controlado por la cinética química.

2.3.1 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica

Como se ha comentado en el apartado 2.3, se va a considerar un compuesto de matriz metálica semi-infinito, cuya superficie libre, $x=0$, se expone a una concentración constante de oxígeno, C_0 , Ding y Lagoudas [1998] y Lagoudas et al. [1995]. La Figura 2.3-4, muestra la geometría del problema.



Figura 2.3-4 Esquema de zonas dentro del compuesto de matriz metálica

Las concentraciones de oxígeno en la fase oxidada y metal, c_1 y c_2 respectivamente, satisfacen la ecuación 2.3-39, Gebhart [1993] y Crank [1975]

$$D_1 \frac{\partial^2 c_1(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial c_1(x,t)}{\partial t} ; 0 < x < X(t) \quad (2.3-48)$$

$$D_2 \frac{\partial^2 c_2(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial c_2(x,t)}{\partial t} ; X(t) < x < \infty \quad (2.3-49)$$

donde D_1 y D_2 son las difusividades de cada fase. La dependencia de estas difusividades con la temperatura viene definida mediante la ecuación de Arrhenius:

$$D_j = A_{0j} \cdot e^{\frac{-E_{aj}}{RT}} \quad (2.3-50)$$

donde A_{0j} , denominado factor de frecuencia, está relacionado con la frecuencia natural de la red cristalina y E_a es la energía de activación del proceso de difusión.

Las condiciones iniciales y de contorno son

$$X(0) = 0 \quad (2.3-51)$$

$$c_2(x, 0) = 0, \quad 0 < x < \infty \quad (2.3-52)$$

$$c_1(0, t) = c_0, \quad t > 0 \quad (2.3-53)$$

$$c_2(\infty, t) = 0, \quad t > 0 \quad (2.3-54)$$

La posición de la frontera de óxido viene dada por la ecuación 2.3-41.

2.3.2 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación del monóxido de carbono sobre platino

La oxidación del monóxido de carbono en platino se modeliza mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. A partir de estudios experimentales, se ha concluido que dicho mecanismo se desarrolla en las siguientes etapas, Keren y Sheintuch [2000], Burrows et al. [1985 y 1987], Burrows [1986] y Collins et al. [1987], Figura 2.3-5

- reacción de adsorción del monóxido de carbono,
- adsorción química disociativa del oxígeno,
- desorción química del dióxido de carbono

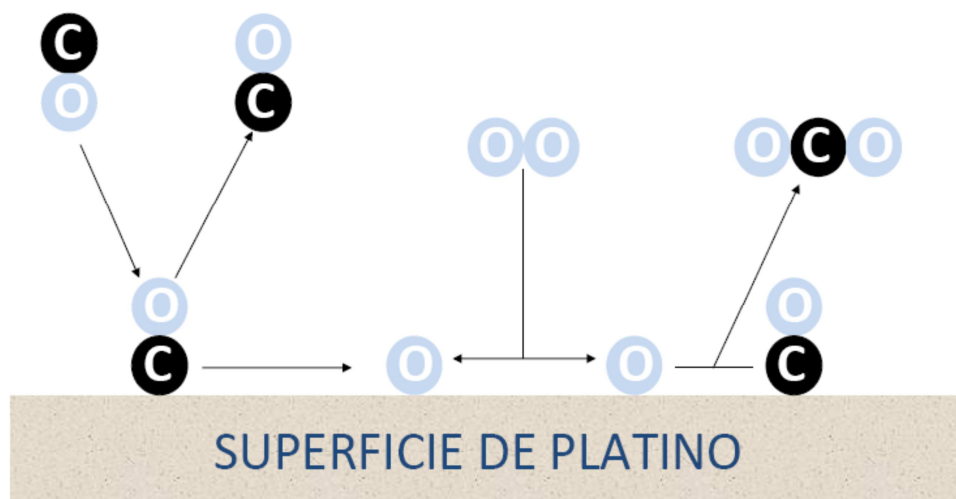


Figura 2.3-5 Mecanismo esencial de la formación de CO_2

Las ecuaciones para las reacciones anteriores son



donde * denota un hueco y las especies adsorbidas se indican con el subíndice ads.

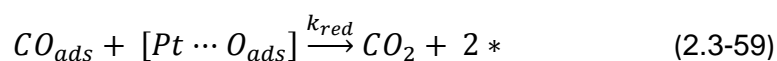
La adsorción del monóxido de carbono es monomolecular, con energía de activación prácticamente nula. Las moléculas pueden fijarse en cualquier zona de la superficie

del platino y evitar la adsorción química del oxígeno. Para las temperaturas usuales en catalizadores, entre 150 y 350 °C, la reacción inversa no es despreciable.

La adsorción del oxígeno sobre platino es generalmente disociativa y con energía de activación elevada. La hipótesis utilizada en algunas referencias, Keren y Sheintuch [2000], considera que la reacción se produce por rotura del enlace de la molécula en un defecto de la estructura cristalina en la superficie. Para el rango de temperaturas de 150-350°C, la velocidad de la reacción inversa es muy baja, por lo que muchos modelos no la consideran. En cambio, a temperaturas elevadas su efecto es significativo, Turner et al. [1981].

La desorción del dióxido de carbono es más rápida que los procesos mencionados, por lo que no desempeña un papel importante en el control de la reacción.

Algunos autores han añadido una etapa lenta al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, la oxidación y reducción periódica de la superficie catalítica, Sales et al. [1982]. Las ecuaciones para estas reacciones son:



donde $[Pt \cdots O_{ads}]$ representa a las especies oxidadas. El proceso supone que la reacción ocurre en un reactor isotérmico en el que las presiones parciales de los reactivos permanecen constantes. Las velocidades netas de cambio de las concentraciones de las especies CO, especie 1, y O, especie 2, pueden ser descritas según la ecuación 2.3.-1 en la forma

$$\begin{aligned} \varepsilon^{ox} y \frac{d\theta_1}{dt^o} = & A_1 y (1 - \theta_1 - \theta_2) - D_1 y \theta_1 - y^2 \theta_1 \theta_2 - \varepsilon^{ox} y (1 - y) \theta_1 \\ & - \varepsilon^{ox} \theta_1^2 y (1 - y) + \varepsilon^{ox} \theta_1 \mu_{ox} y^2 \theta_2 \end{aligned} \quad (2.3-60)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon^{ox} y \frac{d\theta_2}{dt^o} = & 2A_2 y^2 (1 - \theta_1 - \theta_2)^2 - 2D_2 y^2 \theta_2^2 - y^2 \theta_1 \theta_2 - \varepsilon^{ox} \mu_{ox} y^2 \theta_2 \\ & - \varepsilon^{ox} \theta_2 y (1 - y) \theta_1 + \varepsilon^{ox} \mu_{ox} y^2 \theta_2^2 \end{aligned} \quad (2.3-61)$$

$$\frac{dy}{dt^o} = y(1 - y) \theta_1 - \mu_{ox} y^2 \theta_2 \quad (2.3-62)$$

donde las concentraciones han sido sustituidas por coberturas fraccionales superficiales, θ_1 y θ_2 , por su relación directa con las presiones parciales y la superficie

ocupada por la especie. En los sitios activados, éstas pueden definirse por unidad de superficie como $\theta_1 = n_1^s/X$ y $\theta_2 = n_2^s/X$, donde n_i^s representa la densidad superficial de la especie i y X es la relación entre la superficie activada y la superficie total. Esta densidad superficial puede ser definida mediante $X_T \cdot n_{ox}^s$, donde X_T representa la densidad superficial máxima y n_{ox}^s la fracción superficial del catalizador bloqueada por el óxido.

El tiempo característico de la ecuación 2.3-57 viene dado por $\tau^r = 1/k_r \cdot X_T$ mientras que el de la ecuación 2.3-59 por $\tau_s^{ox} = 1/k_{red} \cdot X_T$. Por último, los parámetros de las ecuaciones 2.3-60 a 2.3-62 son adimensionales: $y = X/X_T$, $A_1 = k_1 P_1 / (k_r X_T)$, $A_2 = k_2 P_2 / k_r$, $D_1 = k_{-1} / (k_r X_T)$, $D_2 = k_{-2} / k_r$, $\mu_{ox} = k_{ox} / k_{red}$, $\varepsilon^{ox} = \tau^r / \tau_s^{ox}$ y $t^0 = t / \tau_s^{ox}$.

2.3.3 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación acuosa del hierro en medio ácido

Se han desarrollado varios modelos para el análisis de la corrosión por CO_2 , Adams et al. [1996], Anderko y Young [1999], Bonis y Crolet [1989], Dayalan et al. [1998], de Waard y Lotz [1993], de Waard y Williams [1975 y 1991], de Waard et al. [1995], Gunaltun [1996], Jepson et al. [1997], John et al. [1998], Nesic y Lee [2002], Nesic et al. [1995], Nordsveen et al. [2003], Pots [1995], Srinivasan y Kane [1996] y Zhang et al. [1997]. Estos modelos de predicción se pueden clasificar en tres categorías: mecanicista, semi-empírico y empírico. Solo algunos de los modelos más recientes se han basado en una descripción mecanicista de los procesos subyacentes a la corrosión por CO_2 , Kun-Lin [2004].

Este tipo de modelo describe ampliamente los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase metal-líquido en ausencia de películas protectoras. Estas capas, que ralentizan los procesos de transporte y químicos en la capa límite, poseen una morfología que es función de la porosidad volumétrica, ε . Este factor establece una relación entre el volumen de huecos en la película frente al volumen total de la misma. En la Figura 2.3-6 se observa el movimiento de las especies a través de las diferentes subcapas.

La descripción en este modelo subdivide la corrosión en procesos electroquímicos, reacciones químicas, flujo y difusión. En concreto, las reacciones electroquímicas son

- oxidación del Fe
- reducción del H^+
- reducción del H_2CO_3
- reducción del H_2O

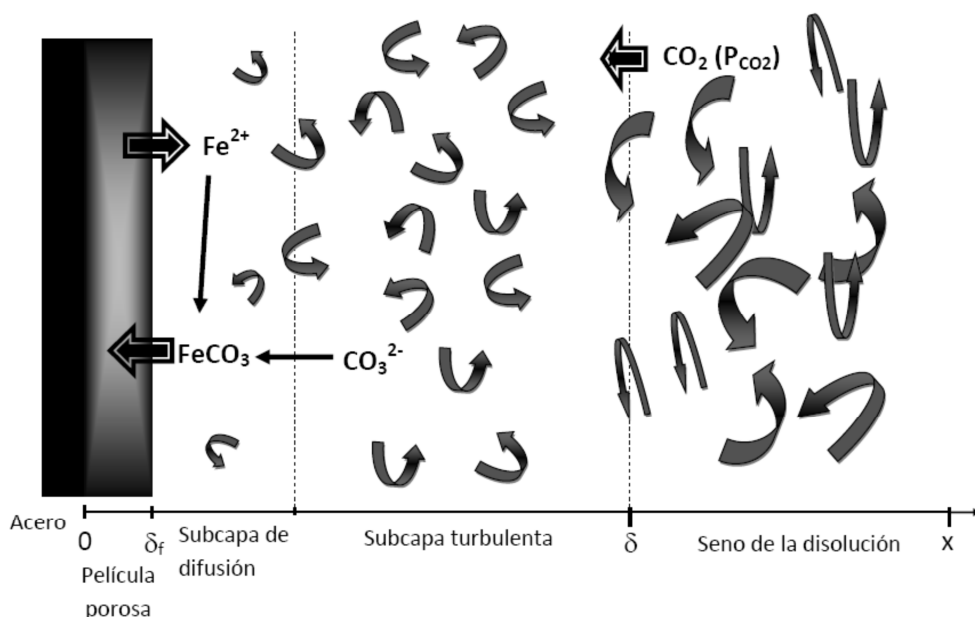


Figura 2.3-6 Esquema de circulación de las especies a través de las distintas zonas en el proceso de corrosión por CO_2

Las ecuaciones para las reacciones anteriores son:



El proceso de transferencia es de tipo mixto. Para las especies donde se produce la reducción, especies catódicas, la densidad de corriente, j_c , viene dada por la ecuación 2.3-44; la densidad de corriente límite viene dada por la ecuación 2.3-32 y la densidad de corriente de transferencia de carga pura, $j_{c,tc}$, por la ecuación 2.3-24. En el caso de la reducción del agua, especie que constituye el disolvente, no hay corriente límite.

Para la especie donde se produce la oxidación, especie anódica, la densidad de corriente, j_a , viene dada por la ecuación 2.3-45; la densidad de corriente límite por la ecuación 2.3-32 y la densidad de corriente de transferencia de carga pura, $j_{c,tc}$, por la ecuación 2.3-25.

En ambos casos, debido a la dificultad de obtener experimentalmente los parámetros de las ecuaciones anteriores para las especies donde se produce la reducción y la

oxidación, éstas se combinan y los parámetros se agrupan para una mayor facilidad de su determinación. Finalmente, las ecuaciones vienen definidas de la siguiente forma:

$$j_c = -j_0 \left[10^{\frac{-(E-E_e)}{b}} \right] \quad (2.3-67)$$

$$j_a = j_0 \left[10^{\frac{(E-E_e)}{b}} \right] \quad (2.3-68)$$

$$j_0 = j_{oRef} \cdot \left(\frac{C_{H+}}{C_{H+Ref}} \right)^{a_1} \cdot \left(\frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2Ref}} \right)^{a_2} \cdot \left(\frac{C_{H_2CO_3}}{C_{H_2CO_3Ref}} \right)^{a_3} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right)} \quad (2.3-69)$$

donde el subíndice Ref denota al valor de referencia, y los parámetros a_1 , a_2 , a_3 y b engloban operaciones entre parámetros y constantes, tales como α , R , F , T y n .

El potencial de corrosión, potencial eléctrico en la interfase, E , se puede determinar a partir de la ecuación de equilibrio de carga en dicha interfase

$$\sum j_c = \sum j_a \quad (2.3-70)$$

Nesic et al. [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003] y Nordsveen et al. [2003] desarrollaron un modelo de transporte acoplado con el modelo electroquímico. Las reacciones electroquímicas constituyen las condiciones de contorno, Nesic et al. [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003] y Nordsveen et al. [2003].

La resolución del proceso de transporte determina la concentración de estas especies cerca de la superficie del metal, lo que permite una predicción de la morfología de la película y su efecto sobre la corrosión del acero.

Según la ecuación 2.3-30, las condiciones de contorno en la superficie del metal pueden ser convenientemente expresadas como velocidades en las cuales los electrones son consumidos o emitidos en terminos de densidad de corriente, j ,

$$\phi_j = -D_j^{ef} \frac{\partial c_j}{\partial x} = \frac{1}{F} \frac{j_j a_j}{n_j} \quad (2.3-71)$$

donde a_j es el coeficiente estequiométrico de la semireacción y n_j el número de transferencia de carga. Obviamente, el flujo de las especies no involucradas en la ecuación electroquímica y las velocidades netas de cambio en el seno de la disolución son cero, ya que están en equilibrio.

Las reacciones químicas principales que se producen en el seno de la disolución incluyen disolución de CO_2 e hidratación para formar ácido carbónico, H_2CO_3 . Las ecuaciones para las reacciones anteriores son:



El carbónico es un ácido débil, que se disocia parcialmente según las reacciones siguientes:



Las velocidades netas de cambio de las concentraciones de las especies $CO_{2(aq)}$, especie 1, H_2CO_3 , especie 2, HCO_3^- , especie 3, CO_3^{2-} , especie 4, y H^+ , especie 5, pueden ser descritas según la ecuación 2.3.-1, en la forma

$$\frac{dc_{R,1}}{dt} = -k_{fhi} \cdot c_1 + k_{bhi} \cdot c_2 \quad (2.3-77)$$

$$\frac{dc_{R,2}}{dt} = k_{fhi} \cdot c_1 - (k_{bhi} + k_{fca}) \cdot c_2 + k_{bca} \cdot c_3 c_5 \quad (2.3-78)$$

$$\frac{dc_{R,3}}{dt} = k_{fca} \cdot c_2 - k_{bca} \cdot c_3 c_5 - k_{fbi} \cdot c_3 + k_{bbi} \cdot c_4 c_5 \quad (2.3-79)$$

$$\frac{dc_{R,5}}{dt} = k_{fca} \cdot c_2 - k_{bca} \cdot c_3 c_5 + k_{fbi} \cdot c_3 - k_{bbi} \cdot c_4 c_5 \quad (2.3-80)$$

La velocidad neta de cambio de CO_3^{2-} , especie 4, puede describirse combinando la ecuación química cinética homogénea, ecuación 2.3-1, con la velocidad neta de cambio de la concentración de Fe^{2+} , especie 6, que no está definida mediante cinética química homogénea,

$$\frac{dc_{R,4}}{dt} = k_{fbi} \cdot c_3 - k_{bbi} \cdot c_4 c_5 + \frac{dc_6}{dt} \quad (2.3-81)$$

La precipitación del carbonato de hierro viene dada por la reacción



La velocidad neta de cambio de concentración de Fe^{2+} , especie 6, se ha definido mediante expresiones similares a las ecuaciones 2.3-46 y 2.3-47. Una expresión para esta velocidad es, Johnson y Tomson [1991] y Sun et al. [2009],

$$\frac{dc_{R,6}}{dt} = -10^5 \cdot e^{54.8 - 123000/RT} \left((c_4 c_6)^{1/2} - (c_4^* c_6^*)^{1/2} \right)^2 \quad (2.3-83)$$

donde $c_4^* c_6^*$ es la constante de solubilidad del carbonato de hierro, K_{sp} . Una alternativa a la ecuación 2.3-83 es la siguiente, van Hunnik et al. [1996] y Sun et al. [2009],

$$\frac{dc_{R,6}}{dt} = -10^5 \cdot e^{52.4 - \frac{119800}{RT}} \left(c_4 c_6 - 2K_{sp} + \frac{K_{sp}^2}{c_4 c_6} \right) \quad (2.3-84)$$

Dado que inicialmente no se ha iniciado la corrosión, todas las especies en contacto con la superficie metálica están inicialmente en equilibrio químico, es decir, la velocidad neta de cambio de la concentración es nula. Por tanto, tendremos como condición inicial y condición de contorno en el seno de la disolución concentraciones constantes.

La variación de las concentraciones en la interfase, gobernadas por las reacciones químicas mencionadas, también debe cumplir la ecuación de conservación de masa, que incluye el transporte de especies. Este proceso se puede considerar unidimensional. La ecuación que describe el transporte de la especie j , incluyendo la contribución de las reacciones químicas y el efecto de la porosidad, válida tanto para la capa límite y la película porosa, es Nesic et al [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003], Nordsveen et al [2003] y Aldaz [2001],

$$\frac{\partial(\varepsilon c_j)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon^{3/2} D_j^{\text{ef}} \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) + \varepsilon v_j = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon^{3/2} D_j^{\text{ef}} \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) + \varepsilon \frac{\partial c_j}{\partial t} \Big|_{R, \text{química}} \quad (2.3-85)$$

Donde c_j representa la concentración de la especie j , t es el tiempo, x es la coordenada espacial, ε es la porosidad volumétrica de la película de corrosión y D_j^{ef} el coeficiente de difusividad efectiva que puede ser descompuesto en dos sumandos: D_j^m , coeficiente de difusividad molecular, y D_j^t , coeficiente de difusividad turbulenta.

La porosidad volumétrica depende generalmente de la temperatura y el pH. Esta dependencia se suele ajustar mediante la siguiente expresión, Nesic et al. [2001]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon + a_1}{a_2} \right) = a_3 + a_4 \cdot T + a_5 \cdot \text{pH} \quad (2.3-86)$$

En la ecuación 2.3.-85, el término de la izquierda representa la acumulación; el primer sumando del término de la derecha representa el flujo neto, calculado mediante las ecuaciones 2.3-36 y 2.3-37 mientras que el último sumando representa la variación de la especie j debido a las reacciones químicas, ecuación 2.3-1.

El coeficiente de difusión molecular, D_j^m , se aproxima a partir de un valor de referencia, obtenido a 20°C, $D_{j,ref}^m$. Esta aproximación tiene en cuenta la relación lineal de este coeficiente con la temperatura, T , e inversa con la viscosidad dinámica, μ , Handbook of Chemistry and Physics [1995].

$$D_j^m = \frac{T}{293.15} \cdot \frac{\mu_{ref}}{\mu} \cdot D_{j,ref}^m \quad (2.3-87)$$

donde μ_{ref} es la viscosidad dinámica a la temperatura de referencia de 20°C.

El coeficiente de difusión turbulenta, D_j^t , es una función de la distancia desde la superficie del metal o la película y viene expresado por (Nesic et al [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003] y Nordsveen et al [2003])

$$D_j^t \approx D^t = 0.18 \left(\frac{x - \delta_f}{\delta - \delta_f} \right)^3 \frac{\mu}{\rho} \quad (2.3-88)$$

El valor de D^t es nulo para $x < \delta_f$, ya que no existe flujo de fluido dentro de la película porosa. La aplicación de la ecuación 2.3-85 a cada especie constituye un conjunto de ecuaciones no lineales que permiten calcular la concentración de cada una en función de la posición. Una vez resueltas estas ecuaciones se obtiene la densidad de corriente del Fe^{2+} , que está relacionada con la velocidad de corrosión, CR , según la siguiente ecuación

$$CR = \frac{j_6 a_6 M_6}{n_6 F \rho_6} \quad (2.3-89)$$

siendo M_6 el peso molecular del hierro.

2.3.4 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico

Se han desarrollado varios modelos para el análisis de la corrosión por picadura, Sharland y Tasker [1988], Sharland [1988], White et al. [2000], Hebert y Alkire [1983], Williams et al. [1985], Engelhard et al. [2008], Walton [1990], Alkire y Lott [1990], Alkire y Siitari [1982] y Evitts [1997]. Como se ha mencionado en el apartado 2.3.3, estos modelos de predicción se pueden clasificar en tres categorías: mecanicista, semi-

empírico y empírico. Solo algunos de los modelos más recientes se han basado en una descripción mecanicista de los procesos subyacentes de la corrosión por picadura, Sharland y Tasker [1988], Sharland [1988], Walton [1990] y Engelhard et al. [2008].

Este tipo de modelo describe ampliamente los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase metal-líquido en ausencia de películas protectoras. El efecto de estas capas supondría una ralentización de los procesos de transporte y químicos en la capa límite. El ambiente químico dentro de una cavidad donde tiene lugar la corrosión localizada es a menudo muy diferente del que se produce en el exterior de la misma.

El objetivo común de los modelos mecanicistas es expresar las concentraciones de especies en la solución atrapada en la cavidad como función de los parámetros físicos y químicos del sistema, tales como las dimensiones de la grieta y la composición en el seno de la disolución. Por tanto, una descripción completa del sistema debe incluir la distribución compleja de la composición de la solución hacia dentro de la grieta, Figura 2.3-7, las velocidades de las reacciones electroquímicas, la migración de los iones y gradientes de potencial, y el efecto de la forma y dimensión de la grieta. A su vez la velocidad de las reacciones electroquímicas depende de parámetros tales como el potencial electrostático y el pH de la solución

En la Figura 2.3-7 se observan los diferentes procesos en la corrosión por picadura.

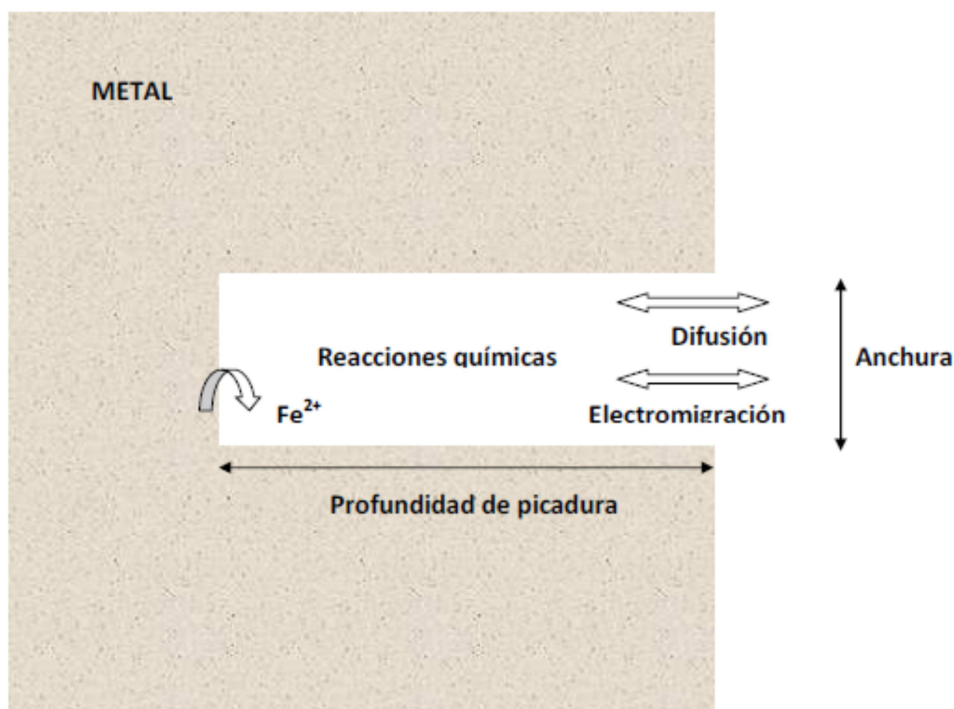
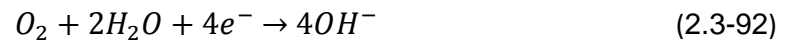


Figura 2.3-7 Esquema de los diferentes procesos en la corrosión por picadura

La corrosión se subdivide en procesos electroquímicos, reacciones químicas, flujo, difusión y electromigración. En concreto, las reacciones electroquímicas son

- oxidación del Fe,
- reducción del H^+ ,
- reducción del oxígeno,
- reducción del H_2O

Las ecuaciones para las reacciones anteriores son:



El proceso de transferencia es de tipo mixto. Para las especies donde se produce la reducción, especies catódicas, la densidad de corriente, j_c , viene dada por la ecuación 2.3-44; la densidad de corriente límite por la ecuación 2.3-32 y la densidad de corriente de transferencia de carga pura, $j_{c,tc}$, por la ecuación 2.3-24. En el caso de la reducción del agua, especie que constituye el disolvente, no hay corriente límite.

Para la especie donde se produce la oxidación, especie anódica, la densidad de corriente, j_a , viene dada por la ecuación 2.3-45; la densidad de corriente límite por la ecuación 2.3-32 y la densidad de corriente de transferencia de carga pura, $j_{c,tc}$, por la ecuación 2.3-25.

Debido a la dificultad experimental para obtener los parámetros necesarios en las ecuaciones anteriores, éstas se combinan y los parámetros se agrupan. Finalmente, las ecuaciones vienen definidas de la siguiente forma:

$$j_c = -j_0 \left[e^{\frac{-a_3(E_{met}-\phi)}{RT}} \right] \quad (2.3-94)$$

$$j_a = j_0 \left[e^{\frac{a_3(E_{met}-\phi)}{RT}} \right] \quad (2.3-95)$$

$$j_0 = j_{oRef} \cdot (C_{H+})^{a_1} \cdot (C_{O_2})^{a_2} \quad (2.3-96)$$

donde E_{met} es el potencial en el metal lejos de la apertura de la cavidad, y a_1 y a_2 engloban los parámetros y constantes tales como α .

Se define el potencial de corrosión como el potencial electrostático en el fondo de la grieta, ϕ . Éste se puede determinar a partir de la ecuación 2.3-70.

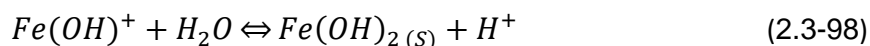
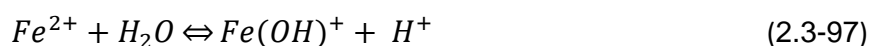
Sharland y Tasker [1988] y Sharland [1988] desarrollaron un modelo de transporte acoplado con el modelo electroquímico. Las reacciones electroquímicas constituyen las condiciones de contorno.

La resolución del proceso de transporte determina la concentración de estas especies en el interior de la picadura, lo que permite una predicción de la corrosión del hierro.

Según la ecuación 2.3-30, las condiciones de contorno en la superficie del metal pueden ser convenientemente expresadas como velocidades en las cuales los electrones son consumidos o emitidos en términos de densidad de corriente, j , tal y como se expresa en la ecuación 2.3-71.

Obviamente, el flujo de las especies no involucradas en la ecuación electroquímica y las velocidades netas de cambio en el seno de la disolución son cero, ya que están en equilibrio.

Las reacciones químicas principales que se producen en el seno de la disolución incluyen la hidrólisis del ión hierro (II), precipitación del hidróxido de hierro (II) y la disociación del agua. Las ecuaciones para las reacciones anteriores son:



La precipitación del hidróxido limita la concentración del hierro en la película y en la cavidad.

La conductividad en el seno de la disolución puede ser controlada incluyendo iones sodio y cloruro. Además, debe tenerse en cuenta el oxígeno disuelto necesario en las reacciones electroquímicas.

Las velocidades netas de cambio de las concentraciones de las especies Fe^{2+} , especie 1, $\text{Fe}(\text{OH})^+$, especie 2, H^+ , especie 5, y OH^- , especie 6, pueden ser descritas según la ecuación 2.3.-1 en la forma

$$\frac{dc_{R,1}}{dt} = -k_{fhy} \cdot c_1 + k_{bhy} \cdot c_2 c_5 \quad (2.3-100)$$

$$\frac{dc_{R,2}}{dt} = k_{fhy} \cdot c_1 - k_{bhy} \cdot c_2 c_5 - k_{fpr} \cdot c_2 + k_{bpr} \cdot c_5 \quad (2.3-101)$$

$$\frac{dc_{R,5}}{dt} = k_{fhy} \cdot c_1 - k_{bhy} \cdot c_2 c_5 + k_{fpr} \cdot c_2 - k_{bpr} \cdot c_5 + k_{fw} - k_{bw} \cdot c_5 c_6 \quad (2.3-102)$$

$$\frac{dc_{R,6}}{dt} = +k_{fw} - k_{bw} \cdot c_5 c_6 \quad (2.3-103)$$

En este proceso de corrosión, las reacciones químicas en el interior de la picadura se producen muy rápidamente, alcanzándose casi instantáneamente el estado de equilibrio. Esto dificulta la obtención de las constantes de velocidad de las reacciones 2.3-100 a 2.3-102. Teniendo en cuenta que se alcanza rápidamente el estado de equilibrio, las ecuaciones 2.3-100 a 2.3-103 pueden reescribirse de la siguiente forma:

$$\frac{dc_{R,1}}{dt} \approx -K_{hy} \cdot c_1 + c_2 c_5 \quad (2.3-104)$$

$$\frac{dc_{R,2}}{dt} \approx K_{hy} \cdot c_1 - c_2 c_5 - K_{pr} \cdot c_2 + c_5 \quad (2.3-105)$$

$$\frac{dc_{R,5}}{dt} \approx K_{hy} \cdot c_1 - c_2 c_5 - K_{pr} \cdot c_2 + c_5 + K_w - c_5 c_6 \quad (2.3-106)$$

$$\frac{dc_{R,6}}{dt} \approx K_w - c_5 c_6 \quad (2.3-107)$$

donde las velocidades netas de cambio de las concentraciones de las especies quedan expresadas en función de sus constantes de equilibrio, K.

Las especies que no reaccionan químicamente, Na^+ , especie 3, Cl^- , especie 4, y O_2 , especie 7, solo sufren procesos de difusión y electromigración.

Inicialmente todas las especies en contacto con la superficie metálica están en equilibrio químico, es decir, la velocidad neta de cambio de las concentraciones es nula. En el seno de la disolución se tiene como condición inicial y condición de contorno concentraciones constantes.

La variación de las concentraciones en la interfase, gobernadas por las reacciones químicas mencionadas, también debe cumplir la ecuación de conservación de masa,

que incluye el transporte de especies. Este proceso se puede considerar unidimensional. La ecuación que describe el transporte de la especie j , incluyendo la contribución de las reacciones químicas y el efecto del potencial electrostático, es, Sharland y Tasker [1988] y Sharland [1988]

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = wD_j^m \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_j}{\partial x} + \frac{nF}{RT} c_j \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + w \left. \frac{dc_j}{dt} \right|_{R. química} \quad (2.3-108)$$

donde x es la coordenada espacial que representa la distancia desde el borde de la grieta y w es la anchura de la picadura.

En la ecuación 2.3.-108, el primer término representa la acumulación; el segundo el flujo neto, mientras que el último término representa la variación de la especie j debido a las reacciones químicas, ecuación 2.3-1.

A partir de la ecuación 2.3-87 se obtiene el coeficiente de difusión molecular, D_j^m . Este valor se aproxima a partir de un valor de referencia obtenido a 25°C, $D_{j,ref}^m$.

El potencial eléctrico en el interior de la cavidad puede ser calculado a través de la siguiente expresión, Nesic et al [2001]:

$$\xi \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + F \sum_j n_j c_j = 0 \quad (2.3-109)$$

donde ξ es la constante dieléctrica del agua, que se aproxima a partir de una función de la temperatura, T , Handbook of Chemistry and Physics [1995], en la forma.

$$\xi = a_1 \cdot (a_2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2) \quad (2.3-110)$$

donde a_j representa cada uno de los coeficientes de ajuste.

A partir de la ecuación 2.3-110 se obtiene que la relación F/ξ es enorme. Según la ecuación 2.3-109 cualquier separación significativa de la carga, $\sum_j n_j c_j$, originaría una variación del gradiente de potencial apreciable, $d\varphi/dx$, que es improbable. Por tanto, es frecuente aplicar la condición de electroneutralidad

$$\sum_j n_j c_j = 0 \quad (2.3-111)$$

En el caso del oxígeno, se supone que la densidad de flujo en un punto de la picadura es proporcional a la diferencia entre su concentración en el seno de la disolución, $C_{7,bulk}$, y su concentración en ese punto, C_7 . Así, en el caso del oxígeno la ecuación 2.3-108 se reescribe de la siguiente forma:

$$\frac{\partial c_7}{\partial t} = wD_7^m \frac{\partial^2 c_7}{\partial x^2} + K_{perm}(c_{7,bulk} - c_7) \quad (2.3-112)$$

donde K_{perm} es el coeficiente de permeabilidad.

Una vez resueltas estas ecuaciones se obtiene la densidad de corriente del Fe^{2+} , que está relacionada con la velocidad de corrosión, CR, según la ecuación 2.3-89.

2.3.5 Ecuaciones de balance y condiciones iniciales y de contorno de la oxidación de lubricante a alta temperatura

El lubricante reacciona con el oxígeno para formar los productos de oxidación primaria, y ambos se evaporan parcialmente. Después, los productos de oxidación primaria se oxidan para formar los productos de alto peso molecular, que también se evaporan parcialmente. Estos productos secundarios, eventualmente, forman los depósitos que a su vez también se evaporan, Chen y Hsu [2003]. La Figura 2.3-8 esquematiza estos procesos, Diaby et al. [2010].

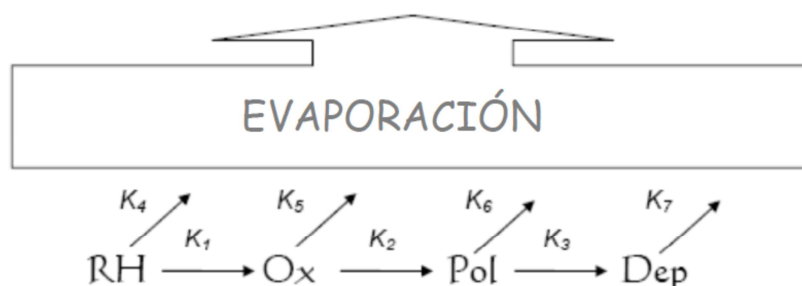


Figura 2.3-8 Esquema del modelo de oxidación de lubricantes:

RH - lubricante, Ox - productos de oxidación primaria, Pol - productos de alto peso molecular y Dep - depósitos

Los mecanismos de reacción para hidrocarburos implican numerosas etapas de oxidación de la cadena de radicales libres: iniciación, propagación, ramificación y finalización. Posteriormente, comienzan las reacciones de condensación y polimerización, Chen y Hsu [2003]. La formación de productos de alto peso molecular, polimerización, ha sido determinada en gran medida a partir de las reacciones de condensación, en presencia de hierro y cobre, Lockwood et al. [1981].

Para las películas delgadas de lubricante, se produce una gran difusión de oxígeno en el seno del líquido. Por lo tanto, esta especie puede ser considerada en exceso y su concentración se considera constante, Naidu et al. [1986]. Por la misma razón, la

degradación termo-oxidativa, la reacción secundaria y la formación de depósitos se consideran homogéneas.

Las velocidades netas de cambio de las concentraciones del lubricante, especie 1, de los productos de oxidación primaria, especie 2, y de los productos de alto peso molecular, especie 3, pueden ser descritas mediante la ecuación 2.3.-1, a las que se han restado las pérdidas por evaporación. Así, se puede escribir que

$$\frac{dM_1}{dt} = -k_1 \cdot M_1 - k_4 \cdot M_1 \quad (2.3-113)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = k_1 \cdot M_1 - k_2 \cdot M_2 - k_5 \cdot M_2 \quad (2.3-114)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = k_2 \cdot M_2 - k_3 \cdot M_3 - k_6 \cdot M_3 \quad (2.3-115)$$

donde las concentraciones han sido sustituidas por fracciones másicas del lubricante, relación entre la masa del lubricante en un tiempo t y al inicio del proceso de oxidación, M_{10} , Naidu et al. [1986]. Una vez que el producto de alto peso molecular es calculado a partir de la ecuación 2.3-115, es posible obtener la fracción másica de los depósitos.

La formación de depósitos se produce principalmente a partir de la oxidación a alta temperatura de la película delgada, reaccionando en condiciones de catálisis metálica. No obstante la velocidad de reacción puede estar influenciada por la presencia de combustible, ácidos, hollín, y las condiciones de combustión, Hsu y Chen [2003].

La velocidad neta de cambio de la fracción másica de los depósitos, especie 4, puede describirse mediante la ecuación 2.3.-1, a la que se ha restado la pérdida por evaporación, quedando en la forma

$$\frac{dM_4}{dt} = k_3 \cdot M_3 - k_7 \cdot M_4 \quad (2.3-116)$$

Obviamente, el producto evaporado, especie 5, es la suma de la evaporación de todas las especies

$$\frac{dM_5}{dt} = k_4 \cdot M_1 + k_5 \cdot M_2 + k_6 \cdot M_3 + k_7 \cdot M_4 \quad (2.3-117)$$

Si incluimos el antioxidante, especie 6, la velocidad neta de cambio de la fracción másica de esta especie se obtiene de la ecuación 2.3.-1 como

$$\frac{dM_6}{dt} = -k_8 \cdot M_6 \quad (2.3-118)$$

quedando la ecuación 2.3-114 modificada en la forma

$$\frac{dM_2}{dt} = k_1 \cdot M_1 + k_8 \cdot M_6 - k_2 \cdot M_2 - k_5 \cdot M_2 \quad (2.3-119)$$

2.4 MÉTODO DE SIMULACIÓN POR REDES (MESIR)

En el texto de González-Fernández et al. [2001] puede encontrarse una descripción detallada de los fundamentos del método y las primeras aplicaciones en distintos campos de la ciencia e ingeniería: procesos electroquímicos, transporte a través de membranas, transmisión de calor, etc. Con posterioridad a esta fecha, el Método de Simulación por Redes (MESIR), en inglés Network Simulation Method (NSM), se ha aplicado a nuevos problemas desarrollando modelos no recogidos en un texto específico nuevo, por lo que el interesado debe remitirse a las publicaciones científicas específicas o a las tesis doctorales leídas en el grupo de investigación 'Simulación por Redes' de la UPCT, o en los grupos de investigación que trabajan con este método en las Universidades de Granada y Jaén, Alarcón et al. [2001], Zueco et al. [2003], Castro et al. [2005], Soto et al. [2007], del Cerro et al. [2009] y Luna et al [2010]. En este sentido debemos mencionar las aplicaciones, ya citadas en el Capítulo 1 de esta memoria, en los campos de flujo de fluidos con transporte (de masa o de calor), problema inverso en transmisión de calor, flujos magnetohidrodinámicos, vibraciones mecánicas, tribología, fricción, transporte en membranas, desarrollo de programas específicos de cálculo numérico, etc.

El método de redes ya había sido aplicado con éxito en varios campos de la ingeniería, tales como transferencia de calor (Alhama et al. [1997], González-Fernández et al. [1998], Alarcón et al. [2002], del Cerro et al. [2008] y Luna Abad et al. [2010], reacciones electroquímicas (Horno et al. [1993] y Moya et al.[2011]), transporte a través de membranas (Horno et al. 1990), problemas inversos (Zueco et al. [2005 y 2006], Zueco y Alhama [2007] y Alhama y Zueco [2007]), transporte iónico (Horno, [1995]), magnetohidrodinámica (Anwar et al. [2009]), problemas acoplados de flujo y transporte (Soto et al. [2007a y 2007b] y Alhama et al. [2011a, 2011b y 2012] y otros (Alcaraz et al. [2005], Moreno et al. [2007], Benavent-Climent et al. [2010], y Marín et al. [2012]); todos estos trabajos describen procesos de transporte no lineales. Además, recientemente, ha sido aplicado a mecánica de sólidos deformables (Morales et al. [2012a y 2012b]. La idea era extender el método a otra aplicación, a saber, la química de la oxidación.

Por otro lado, se han registrado diferentes programas que hacen uso del MESIR como herramienta de cálculo numérico: PRODASIM [2005] (Alhama y Gómez Lopera [2006]) para el diseño de aletas simples, PROCCA-O9 [2005] (Alhama y Del Cerro, [2010]) para diseño y optimización de problemas térmicos y FATSIM-A [2010] (Alhama et al. [2010a]) y FAHET [2010] (Alhama et al. [2010b]) para simulación de problemas de flujo de fluidos con transporte de soluto o calor, respectivamente.

No obstante, consideramos obligado presentar una síntesis de los fundamentos del método, particularmente los pasos para el diseño de modelos, y del programa de cálculo numérico con el que se realizan las simulaciones, PSpice [1994]. En su concepción, el MESIR es una técnica para el estudio y simulación de muchos procesos físicos que pueden definirse mediante un modelo matemático o conjunto completo de ecuaciones de un problema o proceso físico. Partiendo de este modelo, el procedimiento consiste en dos etapas bien diferenciadas: en primer lugar, elaborar un modelo en red o circuito eléctrico equivalente al proceso, y en segundo lugar, simular dicho modelo mediante un programa adecuado de resolución de circuitos eléctricos.

La equivalencia formal entre el modelo en red y el proceso físico reside en que ambos se rigen por las mismas ecuaciones diferenciales en diferencias finitas en el espacio, referidas tanto al volumen elemental o celda como a las condiciones de contorno. El tiempo permanece como variable continua en el diseño del modelo.

La técnica para elaborar el modelo en red consiste en reticular el espacio en elementos de volumen o celdas elementales. Al aplicar las ecuaciones diferenciales a estas celdas se obtienen un conjunto de ecuaciones en diferencias finitas que constituyen el punto de partida para la obtención del modelo en red correspondiente a las mismas. Una vez establecida la correspondencia entre variables dependientes del problema y variables eléctricas (concentraciones y voltajes), los resultados de la simulación se pueden interpretar en términos del proceso que se modela. La asociación de celdas, de acuerdo con la geometría del problema, configura el modelo en red correspondiente a todo el medio finito, más preciso cuanto mayor sea el número de éstas. Las condiciones de contorno e iniciales se incorporan al modelo de manera simple utilizando los componentes eléctricos adecuados.

En los procesos de transporte se establece una correspondencia entre variables flujo por un lado (densidad de corriente eléctrica con flujo de calor, flujo de masa...) y variables tipo potencial por otro (potencial eléctrico con temperatura, concentración...), pero es posible establecer otras analogías. Con carácter general, asociaremos una magnitud derivada de un gradiente a la variable 'corriente eléctrica' y su potencial

asociado, el escalar al que se aplica el operador, a la variable eléctrica ‘diferencia de potencial (d.d.p.)’, implementando en el modelo tantos circuitos diferentes como ecuaciones contenga el modelo matemático.

El planteamiento formal que sirve de base para el desarrollo de los problemas es la ‘teoría de redes’ de Peusner [1987], en la que se apoya su ‘termodinámica de redes’; dicha teoría, a su vez, se sustenta en la teoría de circuitos a partir de una generalización de sus variables conjugadas, corriente eléctrica y d.d.p. Los modelos en red son para Peusner una representación exacta de las características matemáticas de los procesos que describen. Así, las variables flujos y concentraciones, características de los problemas, deben satisfacer las leyes de Kirchhoff y sus relaciones determinarán los elementos de circuito correspondientes. Ahora bien, en cada proceso concreto y una vez elegidas las variables conjugadas, la información de qué elementos de circuito intervienen en el modelo en red y cómo se conectan entre sí, se obtiene del modelo matemático y no de consideraciones de tipo físico acerca del papel que juegan estas variables.

En síntesis, en la teoría de redes, la viabilidad de un modelo en red supone:

- La existencia de una red independiente del tiempo,
- La existencia de una magnitud conservativa llamada flujo, asociada a cada rama, que conecta los nudos y obedece las leyes de Kirchhoff para corrientes (LCK),
- La existencia de una magnitud que satisface criterios de unicidad, c , asociada a cada nudo, y que obedece la ley de voltajes de Kirchhoff (LVK).

Las relaciones entre flujo y concentración asociados, que pueden incluir variaciones temporales de estas variables, definen los elementos concretos del circuito equivalente. La relación causa-efecto entre las variaciones temporales de las variables conjugadas puede ser arbitraria con tal que sea consistente con las dos últimas condiciones mencionadas en el párrafo anterior.

2.4.1 Monopuertas básicas

La red lleva asociada un conjunto de flujos que obedecen a una ley de balance local y un conjunto de fuerzas que satisfacen la condición de unicidad. Tales requisitos dan cuenta de la topología del proceso y su red asociada. Las propiedades topológicas dependen únicamente de la asignación de conexiones entre los diferentes puntos o de las posibles combinaciones de trayectorias que unen un nudo dado con otros nudos.

Son independientes de los valores de las variables y , desde un punto de vista topológico, dos grafos son iguales o isomorfos si las asignaciones de vértices y ramas son las mismas. Las leyes o teoremas de Kirchhoff establecen relaciones entre flujos y concentraciones por separado, pero no expresan ningún tipo de relación entre flujos y concentraciones entre sí.

Las relaciones entre el par conjugado flujo-concentración se conocen como ecuaciones constitutivas o fenomenológicas y definen los elementos de circuito que expresan características específicas de cada proceso. Estas relaciones se pueden establecer entre las variables de un par flujo-concentración, en cuyo caso se habla de monopuerta. Una primera clasificación de estas está relacionada con lo que en electricidad se conoce como elementos pasivos y activos. Los primeros no generan potencia; bien la disipan, bien tienen la capacidad de almacenarla y/o entregarla a la red. Las fuentes de tensión y corriente son elementos activos, por lo que generan potencia de acuerdo a una ley determinada.

Se consideran primero las monopuertas pasivas. Éstas tienen nombres específicos en función de la relación expresa existente entre las variables LCK y LVK. Estos son:

- Monopuerta resistiva,
- Monopuerta capacitiva,
- Monopuerta inercial o inductiva

La monopuerta resistiva es un elemento de circuito asociado a una relación entre las derivadas temporales de las variables flujo y fuerza de una misma rama mediante una función independiente del tiempo que llamaremos resistencia, R . Esta puede depender del flujo o de la fuerza: $dX(t)/dt = R \cdot dJ(t)/dt$. Por tanto, $R = dX(t)/dJ(t)$. A partir de esta expresión es posible relacionar las variables en forma finita y escribir: $X(t) = F_R(J)$, o bien $J(t) = F_R^{-1}(X)$.

Una monopuerta resistiva es lineal cuando la relación entre las variables $X(t)$ y $J(t)$ lo es, es decir $X(t) = R \cdot J(t)$. Su acción es instantánea, no importa cuál sea su estado anterior, en este sentido carecen de memoria. Considerando su analogía física, representan efectos disipativos, fricciones, efectos viscosos, etc. Desde el punto de vista termodinámico son elementos generadores de entropía.

Las monopuertas resistivas no lineales se definen a través de las funciones que las caracterizan, $J(t) = F_R^{-1}(X)$ o $X(t) = F_R(J)$. En definitiva, constituyen fuentes controladas de corriente o tensión, respectivamente.

La representación simbólica de una monopuerta resistiva se muestra en la Figura 2.4-1: Una resistencia eléctrica de valor R ohmios para el caso lineal o una fuente controlada de corriente o tensión para el caso no lineal.

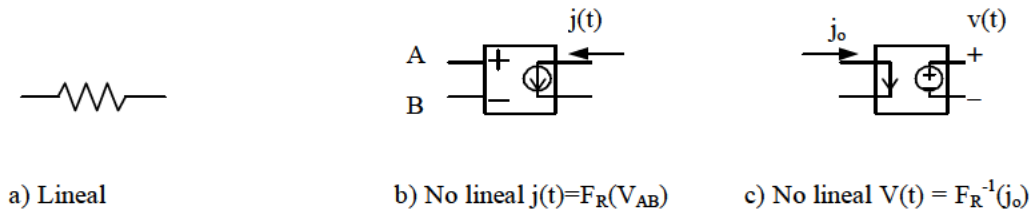


Figura 2.4-1 Representación simbólica de monopuertas resistivas

La monopuerta capacitiva es un elemento de circuito asociado a una relación entre la variable flujo y la derivada temporal de la variable fuerza, de una misma rama, mediante una función no dependiente del tiempo que designaremos como capacidad, $C, J(t) = C dX(t)/dt$.

En estas monopuertas se produce algún tipo de almacenamiento, sin pérdidas, y su estado, que no cambia instantáneamente, tiene en cuenta todas las operaciones llevadas a cabo en el pasado (tiene memoria). La relación constitutiva anterior puede expresarse en términos de la capacidad, $C = dq/dX = dF_C(X)/dX$, que es constante cuando la dependencia $q = F_C(X)$ es lineal, $C = q/X$.

La representación simbólica de la monopuerta capacitiva lineal se muestra en la Figura 2.4-2: un condensador eléctrico de valor C faradios.

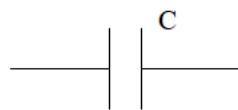


Figura 2.4-2 Representación simbólica de una monopuerta capacitiva lineal

La monopuerta inercial o inductiva es el elemento de circuito asociado a una relación entre la variable fuerza y la derivada temporal de la variable flujo, de una misma rama, mediante una función no dependiente del tiempo, que designaremos como *inductancia*, L . Así, $X(t) = L dJ(t)/dt$, que equivale a la relación, no dependiente del tiempo, entre las variables flujo y fuerza, $p = F_L(J)$.

Al igual que en el condensador, se produce un almacenamiento de energía sin pérdidas y su estado tiene memoria. Considerando su analogía física, representa un proceso en donde tiene lugar algún efecto de inercia, como la masa en los sistemas

mecánicos. La relación constitutiva anterior puede expresarse en términos de la inductancia, $\gamma = dp/dJ = dF_L(J)/dJ$, que es constante cuando la dependencia $p = F_L(J)$ es lineal, $L = p/J$. La representación simbólica de la monopuerta inductiva lineal se muestra en la Figura 2.4-3: una inductancia eléctrica o bobina de valor L henrios.



Figura 2.4-3 Representación simbólica de una monopuerta inductiva lineal

Los procesos de almacenamiento y disipación de energía, bajo la hipótesis de continuidad del medio, se originan en todos los puntos del sistema. Los elementos R , C y L se identifican, sin embargo, con regiones pequeñas pero finitas del medio, y sus conexiones con las otras puertas se realizan con enlaces ideales de energía, es decir, con conductores de resistencia nula.

Se consideran ahora las monopuertas activas. En estas se produce una aportación o extracción de energía al sistema. Cabe distinguir:

- Fuentes constantes,
- Fuentes dependientes del tiempo,
- Fuentes controladas

Las fuentes constantes son monopuertas definidas de acuerdo con las expresiones $F_J(J) = 0$ y $F_X(X) = 0$, según se trate de fuentes de flujo o de fuerza respectivamente. Tienen asignado un sentido, o signo, que indica la dirección en que fluye la energía. La representación simbólica es la de la Figura 2.4-4a y eléctricamente, se corresponden a pilas o generadores de corriente constante.

La relación constitutiva entre las variables, en las fuentes dependientes del tiempo, tiene la misma forma que las fuentes constantes. Además, $X = X(t)$ y $J = J(t)$ según se trate de fuentes de fuerza o de flujo. La Figura 2.4-4b muestra ejemplos de representación simbólica.

Las fuentes controladas, Figura 2.4-4c, son monopuertas especiales asociadas a relaciones constitutivas entre variables, conjugadas o no, expresadas mediante cualquier función que no contiene explícitamente el tiempo. Se trata de elementos con entradas múltiples y una única salida. Ésta corresponde a un flujo o una fuerza que depende funcionalmente de otros flujos o fuerzas de distintas ramas y nudos del mismo o diferente circuito. Estas fuentes permiten especificar acoplamientos

energéticos de distinto tipo. Existen cuatro tipos de fuentes controladas por una sola variable:

- fuentes de tensión controladas por tensión, $X = F_X (X_c)$,
- fuentes de tensión controladas por corriente, $X = F_J (J_c)$,
- fuentes de corriente controladas por corriente, $J = F_J (J_c)$,
- fuentes de corriente controladas por tensión, $J = F_X (X_c)$,

siendo F una función arbitraria de la variable de control.

La acción de control puede ser ejercida por más de una variable y las funciones de control pueden ser complejas, Figura 2.4-4d. Aunque la monopuerta puede especificarse arbitrariamente, su implementación como elemento de circuito puede no ser posible en tanto que no esté contenida en las librerías del software elegido. La teoría de circuitos permite, mediante circuitos auxiliares, resolver prácticamente todos los casos de diseño de red eléctrica que se necesiten para cualquier tipo complejo de fuente controlada.

En términos de componentes eléctricos el software elegido en esta memoria para la simulación, PSpice [1994], contiene un extenso catálogo de componentes y es capaz de distinguir entre elementos lineales y no lineales. Entre los elementos lineales, dispone de:

- Resistencias,
- Condensadores,
- Inductancias o bobinas,
- Fuentes constantes de tensión y corriente,
- Fuentes constantes de tensión y corriente dependientes del tiempo,
- Fuentes controladas por tensión y corriente,

y entre los elementos no lineales contenidos en el programa y usados en esta memoria cabe citar los siguientes:

- Fuentes no lineales controladas por tensión y corriente,
- Interruptores accionados por tensión o corriente

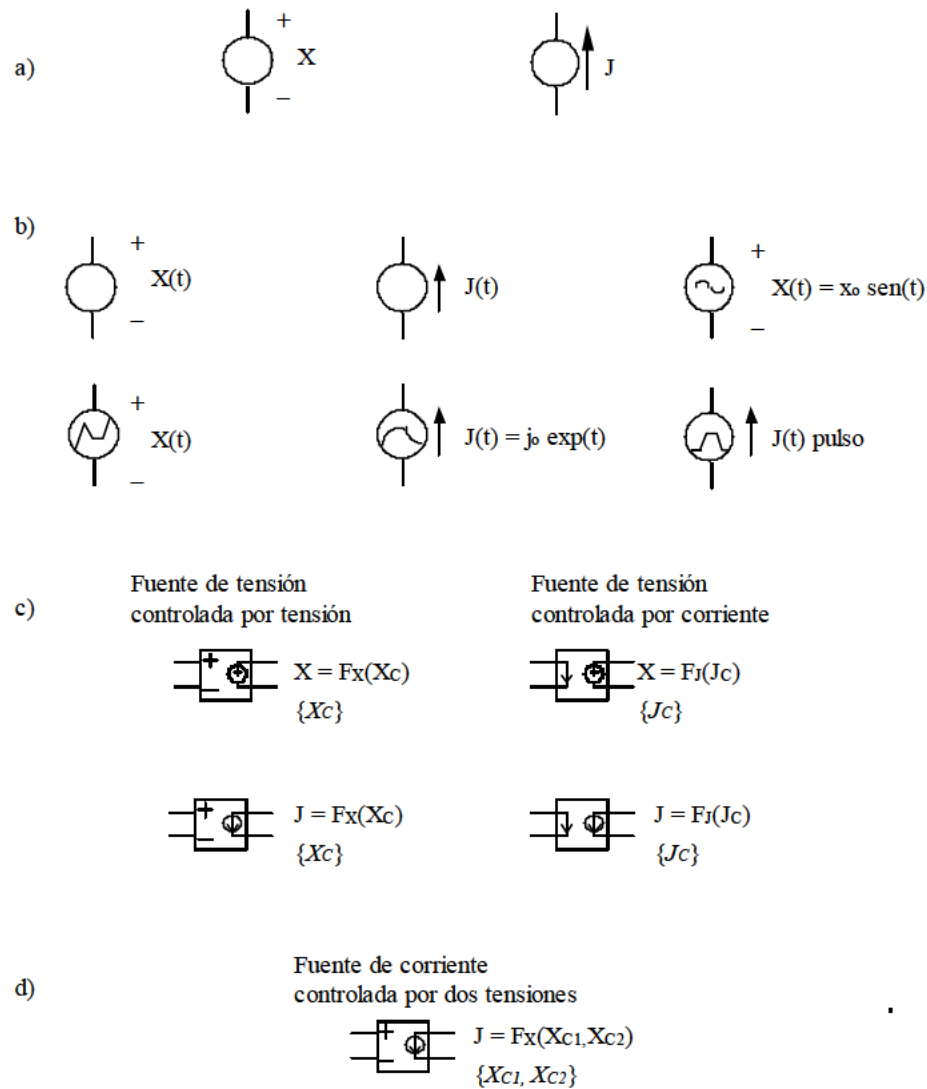


Figura 2.4-4 Representación simbólica de monopuertas activas.

- a) fuentes constantes,
- b) fuentes dependientes del tiempo,
- c) fuentes controladas por una variable,
- d) ejemplo de fuente controlada por varias variables

2.4.2 El MESIR como método numérico

El punto de partida de MESIR es siempre el modelo matemático de un cierto proceso, un conjunto de ecuaciones en derivadas parciales (EDP) espacio-temporales que lo definen. La discretización de la variable espacial, única manipulación directa que se hace de las ecuaciones, es la base para establecer el modelo en red o red eléctrica equivalente.

El modelo en red es el formato que se da al modelo matemático para que pueda ser utilizado como entrada en PSpice, Nagel [1975 y 1977], Vladimirescu [1994] y Kielkowsky [1994].

En definitiva, puesto que la simulación del modelo en red mediante ordenador implica la resolución numérica de sus ecuaciones, el método de simulación por redes es, de hecho, un método numérico. A continuación exponemos las diferencias más notables con las estrategias de otros métodos numéricos.

Cuando en una ecuación en derivadas parciales se hace una doble reticulación, espacial y temporal, se rempazan las derivadas parciales por aproximaciones algebraicas. Esto conduce a un conjunto de ecuaciones algebraicas que aproximan las EDP. Para su solución numérica se utiliza un software matemático adecuado. Este procedimiento es la base de los conocidos métodos numéricos de diferencias finitas y volúmenes finitos, Knabner y Angermann [2003].

Como se ha comentado, la elaboración del modelo en red pasa por la reticulación espacial, pero no temporal. Se parte, pues, de un sistema de ecuaciones en derivadas parciales cuya reticulación espacial lo convierte en uno de ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo, que corresponden con las de una celda elemental del circuito. Posteriormente, el propio software realiza la reticulación temporal.

Así, tras la definición de la variable flujo, $j(q,t)=\partial\phi(q,t)/\partial q$, las EDP toman la forma, $f_i[\phi, \partial\phi/\partial t, \partial^2\phi/\partial t^2, j, \partial j/\partial q, \partial j/\partial t, q, t] = 0$. Éstas, con la discretización espacial, se convierten en $F_i[\phi, d\phi/dt, d^2\phi/dt^2, j, dj/dt, t] = 0$, que son las ecuaciones del circuito, manteniéndose la conexión entre $j(q,t)$ y $\phi(q,t)$.

Si $j(q,t)=\partial\phi(q,t)/\partial q_i$ no es una condición del proceso modelizado, sino una relación física entre variables definidas independientemente, la red puede considerarse como una descripción alternativa del sistema. Si, además, j corresponde a un flujo de transporte de una cierta magnitud, los elementos del circuito y ciertos parámetros del conjunto de la red, como la impedancia, pueden dotarse de un significado físico equivalente al que tienen en el transporte de la carga eléctrica. En estos casos es evidente que MESIR proporciona más información que la estricta respuesta numérica del sistema.

Una vez obtenido el modelo en red se procede a su análisis en PSpice [1994]. Las dificultades estarán, inicialmente, en el aprendizaje de un lenguaje de programación, que puede ser de texto o gráfico. Sin embargo, se trata de dificultades fáciles de salvar dado que son pocas las reglas de programación que se requieren, pues los modelos

están constituidos por muy pocos dispositivos. PSpice ha sido utilizado por otros autores para resolver problemas de otras disciplinas. Baker y Shortt [1990] estudian el comportamiento de componentes integrados para diferentes rangos de temperatura, Bello [1991] lo aplica a la resolución de problemas mecánicos, Herbert [1992] lo aplica a la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias y Hamill [1993] a problemas estadísticos y relacionados con el caos.

El circuito se presenta al ordenador, en el proceso de simulación, como un conjunto de ecuaciones matemáticas. Este proporciona, mediante procedimientos de análisis numérico, toda la información solicitada por el investigador para cada tipo de análisis. De esta forma se obtienen datos equivalentes a medidas típicas de laboratorio, con un margen de error despreciable. Más aún, pueden alterarse las condiciones iniciales, de contorno, y las características térmicas del medio mediante sencillos cambios en el programa, y el análisis puede aportar datos sobre el comportamiento del circuito más allá de los límites reproducibles en laboratorio con costes muy asumibles.

La simulación está estructurada en cinco subprogramas principales que interaccionan a través de una estructura de datos almacenada en un área común del programa. Estos subprogramas son: entrada, organización, análisis, salida y utilidades, Figura 2.4-5.

El subprograma de entrada lee el archivo de entrada, construye una estructura de datos y chequea el circuito. El de organización, una vez que el programa de entrada se ha ejecutado con éxito, construye estructuras adicionales que serán requeridas en el programa de análisis, parte esencial de la simulación. El subprograma de salida genera y organiza, en la memoria central o en discos, los resultados solicitados por el usuario en forma tabular o gráfica. Las utilidades son aspectos secundarios no relacionados directamente con la simulación. Éstas permiten, por ejemplo, almacenar componentes, o partes de modelos, para ser compartidos por otras aplicaciones.

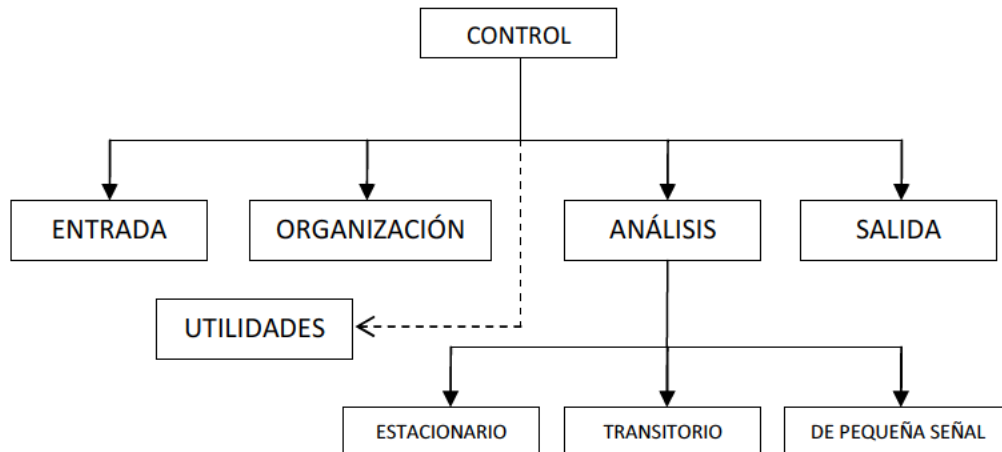


Figura 2.4-5 Diagrama bloques del programa de simulación de circuitos PSpice

El subprograma de análisis es la parte más importante del programa de simulación. Ejecuta los análisis indicados en el archivo de entrada. La información resultante se almacena en la memoria central o en discos para su posterior procesamiento en los archivos de salida. Mientras que la facilidad de uso del programa reside en los subprogramas de entrada y salida, la eficiencia de la simulación depende del programa de análisis, que contiene algoritmos más complejos y consume la mayor fracción de tiempo de computación.

En el proceso de simulación se obtiene la solución numérica de la representación matemática del modelo en red. Ésta contiene: las ecuaciones matemáticas de los diferentes tipos de monpuertas, las ecuaciones correspondientes a las restricciones impuestas por las leyes de Kirchhoff, que han de satisfacerse entre las ramas y nudos del circuito, y la información particular sobre la interconexión de los diferentes componentes eléctricos de cada modelo. Toda esta información compone un extenso sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales del tipo $F(\varphi, \mathbf{j}, d\varphi/dt, d\mathbf{j}/dt, t) = 0$, donde $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$ y $\mathbf{j} = (j_1, j_2, \dots, j_m)$ son vectores formados por las variables dependientes del circuito, corrientes y tensiones, y F , en general, es un operador no lineal.

El conjunto de tareas que componen el proceso de simulación puede ser agrupado en los siguientes tópicos o algoritmos de computación: formulación de las ecuaciones, solución de ecuaciones lineales, solución de ecuaciones no lineales e integración numérica.

PSpice es miembro de la familia de programas de simulación de circuitos SPICE2, Nagel [1975]. Mucho más potente y rápido que sus predecesores, fue desarrollado en la Universidad de California en los años setenta y utiliza algoritmos numéricos más

refinados con formatos de entrada-salida idénticos. El uso extendido de PSpice ilustra su capacidad para el tratamiento de una extensa variedad de problemas en simulación de circuitos, obteniendo la respuesta en régimen estacionario, la respuesta en régimen transitorio, la transformada de Fourier, y análisis de pequeña señal en corriente alterna.

Los algoritmos utilizados en PSpice, que se documentan en la tesis de Nagel y que han sido perfeccionados en sucesivas ediciones, son el resultado de implementaciones, modificaciones y comparaciones cuidadosas de los métodos numéricos existentes en el contexto especial de la simulación de circuitos.

De entrada, la sintaxis no requiere disposiciones especialmente ordenadas de datos. Su estilo puede catalogarse más bien como libre, y dispone de una razonable fuente de datos, que se adjudican por omisión a los componentes cuando estos no se especifican en detalle. También realiza un buen número de chequeos para asegurar que el circuito ha sido introducido correctamente y el resto de las sentencias de programa están bien escritas, advirtiendo al programador de posibles errores mediante mensajes previos a la ejecución. En definitiva, un usuario poco experimentado necesita especificar un número mínimo de parámetros y controles de simulación para extraer unos resultados de simulación aceptables.

Finalmente, el programa se estructura como un listado que contiene todos los componentes eléctricos del circuito, con resistencias, condensadores, fuentes, interruptores, etc. Estos se introducen uno por uno, indicando el nombre, valor, nudos de conexión y otros parámetros característicos. También existe la posibilidad de organizar el programa mediante subcircuitos con un considerable ahorro de tiempo en el diseño del modelo.

La necesidad de realizar numerosas simulaciones de los modelos objeto de esta tesis nos obligó a elaborar rutinas en MATLAB para automatizar la generación de modelos en red e incluso a desarrollar un software específico (OXIPSIS_12) cuya aplicación requiere la instalación de los siguientes componentes:

- MATLAB 2009, de MathWorks Inc.
- PSpice Release 6.0., 1994, de Microsim Corporation

La instalación completa de MATLAB permite acceder directamente a los archivos de datos de simulación y manipularlos con toda su potencia gráfica y numérica.

Para acceder al entorno PSpice y editar el archivo de texto del modelo, con el explorador de archivos de Windows, se accede a la carpeta TEMPORAL 'temp'. Allí se encuentran los archivos de modelos, con extensión '.CIR' y los archivos de salida de datos, con extensión '.OUT'. Cada problema genera dos archivos con los datos del modelo, uno con extensión '.CIR', con el nombre del modelo, y otro denominado 'temporal.cir'. La simulación del modelo siempre se realiza sobre el 'temporal.cir' por lo que los resultados de la simulación siempre se graban en el archivo 'temporal.out'. De esta manera siempre quedan guardados los archivos de datos de los modelos originales. Todos los archivos '.CIR' se pueden manipular directamente en el entorno PSpice, lo que permite generar nuevos archivos 'temporal.out' de versiones modificadas del modelo, en el entorno PSpice.

El uso del entorno gráfico PSpice requiere añadir al archivo de texto del modelo, de extensión '.CIR', una nueva línea '.PROBE' para guardar los datos de la simulación en un nuevo archivo de extensión '.DAT'.

Por último, mencionar que PSpice contiene un potente entorno gráfico que permite representar tensiones eléctricas, corrientes y cualquier tipo de función u operación entre estas magnitudes durante el proceso de simulación.

CAPÍTULO 3

MODELOS EN RED

La solución de los problemas mencionados en el capítulo 2, objeto de esta memoria, implica resolver las ecuaciones desarrolladas considerando, además, las condiciones de contorno e iniciales propias de cada caso. En los siguientes apartados deduciremos el modelo en red correspondiente a la ecuación de gobierno de una celda elemental para cada uno de los problemas mencionados. Se diseñará la celda elemental que permite la solución de los problemas de oxidación, usando una discretización congruente.

3.1 MODELOS EN RED DE LA OXIDACIÓN SECA A ALTA TEMPERATURA DE UN COMPUESTO DE MATRIZ METÁLICA

A partir de las ecuaciones de gobierno, ecuaciones 2.3-41, 2.3-48 y 2.3-49, el modelo en red completo se forma con tres redes básicas acopladas. Las ecuaciones 2.3-48 y 2.3-49, que representan el proceso de difusión, originan el modelo en red del proceso de difusión en el sistema óxido-metal. La ecuación 2.3-41, ecuación de equilibrio de flujo, origina dos modelos en red: el modelo de ecuación de equilibrio propiamente dicho y un modelo auxiliar, modelo en red de integración del gradiente de la concentración en la posición de la frontera de óxido.

Los detalles de las reglas generales del método de simulación por redes (MESIR), con aplicaciones a diferentes tipos de problemas, pueden encontrarse en González-Fernández y Alhama [2001]. Sin embargo, para una mejor interpretación se describen a continuación las etapas para el diseño del modelo de red.

Se empieza por describir el modelo en red del proceso de difusión en el sistema óxido-metal. En primer lugar, se establece la equivalencia entre la variable química, la concentración del oxígeno, y la eléctrica: $c \equiv V$ (voltaje eléctrico).

En segundo lugar, se considera que la corrosión avanza paralelamente a la superficie por lo que solo es necesario considerar una dimensión. Por tanto, se discretiza el material en celdas unidimensionales, dividiéndose la variable espacial x en n segmentos o elementos de volumen. Así, los términos en derivadas segundas de las ecuaciones mencionadas se pueden expresar en diferencias finitas mediante:

$$\left. \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right|_{j,0} = \frac{\frac{c_{j,2}-c_{j,0}}{\Delta x/2} - \frac{c_{j,0}-c_{j-1,2}}{\Delta x/2}}{\Delta x} = \frac{c_{j,2}-2c_{j,0}+2c_{j-1,2}}{\Delta x^2/2} = - \left(\frac{c_{j,0}-c_{j,2}}{\frac{\Delta x^2}{2}} + \frac{c_{j,0}-c_{j-1,2}}{\frac{\Delta x^2}{2}} \right) \quad (3.1-1)$$

Existen dos tipos de puntos: los centros de celda donde se imponen las ecuaciones de gobierno, y los bordes de celda donde se imponen las condiciones de continuidad espacial entre celdas adyacentes, o bien las condiciones de contorno cuando se trata de celdas en el contorno del dominio, Figura 3.1-1.

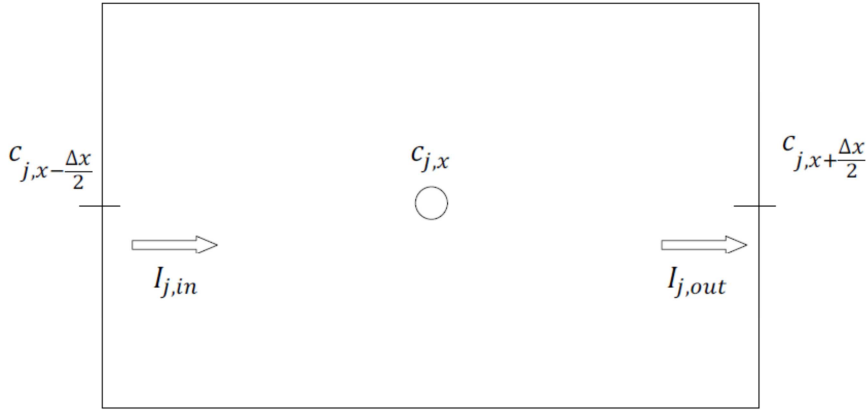


Figura 3.1-1 Nomenclatura de los segmentos o los elementos de volumen

La existencia de dos tipos de puntos o nudos hace que la ecuación 3.1-1 aparezca diferente a la empleada habitualmente por el método de diferencias finitas (MDF), Richardson [1910] y Knabner y Angermann [2003]. Siendo más concretos, la expresión en diferencias finitas correspondiente a las derivadas segundas en el MDF presentaría un denominador diferente:

$$\left. \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right|_{j,0} \approx \frac{c_{j,2}-2c_{j,0}+2c_{j-1,2}}{(\Delta x/2)^2} \quad (3.1-2)$$

Dado que los valores de las concentraciones en los bordes de una celda interior del dominio no son incógnitas, estos dependen de los valores en los centros de celdas adyacentes. Teniendo en cuenta esta dependencia, para mallados uniformes es fácil comprobar la equivalencia entre ambas formas de aproximar las derivadas. Para una

mallla con nudos coincidentes con los centros de celda, el MDF daría una expresión conforme con la ecuación 3.1-1:

$$\left. \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right|_{j,0} \approx \frac{c_{jr,0} - 2c_{j,0} + 2c_{jl,0}}{\Delta x^2} \quad (3.1-3)$$

Así, al transformar la ecuación diferencial en ecuaciones algebraicas, MDF proporcionaría expresiones equivalentes. Por tanto, se observa una diferente forma de discretizar y de imponer el cumplimiento de las ecuaciones de gobierno: MDF usa una mallla e impone en cada nudo la correspondiente ecuación de gobierno, mientras MESIR discretiza en celdas e impone la ecuación de gobierno en cada celda (técnica muy parecida a los elementos de volumen).

Las condiciones iniciales equivalen a concentraciones nulas en los centros de celda, ecuación 2.3-51. Además, cuando se produce la corrosión de una celda concreta, la concentración en el centro y el borde derecho adquieren un valor crítico. Mientras, la celda siguiente fija la concentración de su borde izquierdo a un valor dado, la diferencia entre el valor crítico y el salto de concentración de oxígeno en la interfase.

Si se usa la nomenclatura de la Figura 3.1-1, las ecuaciones 2.3-48 y 2.3-49 se pueden expresar mediante las siguientes ecuaciones diferenciales en diferencias finitas:

$$\frac{\partial c_1(x,t)}{\partial t} = \frac{c_{1,x+\Delta x/2} - c_{1,x}}{\Delta x^2/2D_1} - \frac{c_{1,x} - c_{1,x-\Delta x/2}}{\Delta x^2/2D_1} ; 0 < x < X(t) \quad (3.1-4)$$

$$\frac{\partial c_2(x,t)}{\partial t} = \frac{c_{2,x+\Delta x/2} - c_{2,x}}{\Delta x^2/2D_1} - \frac{c_{2,x} - c_{2,x-\Delta x/2}}{\Delta x^2/2D_1} ; X(t) < x < \infty \quad (3.1-5)$$

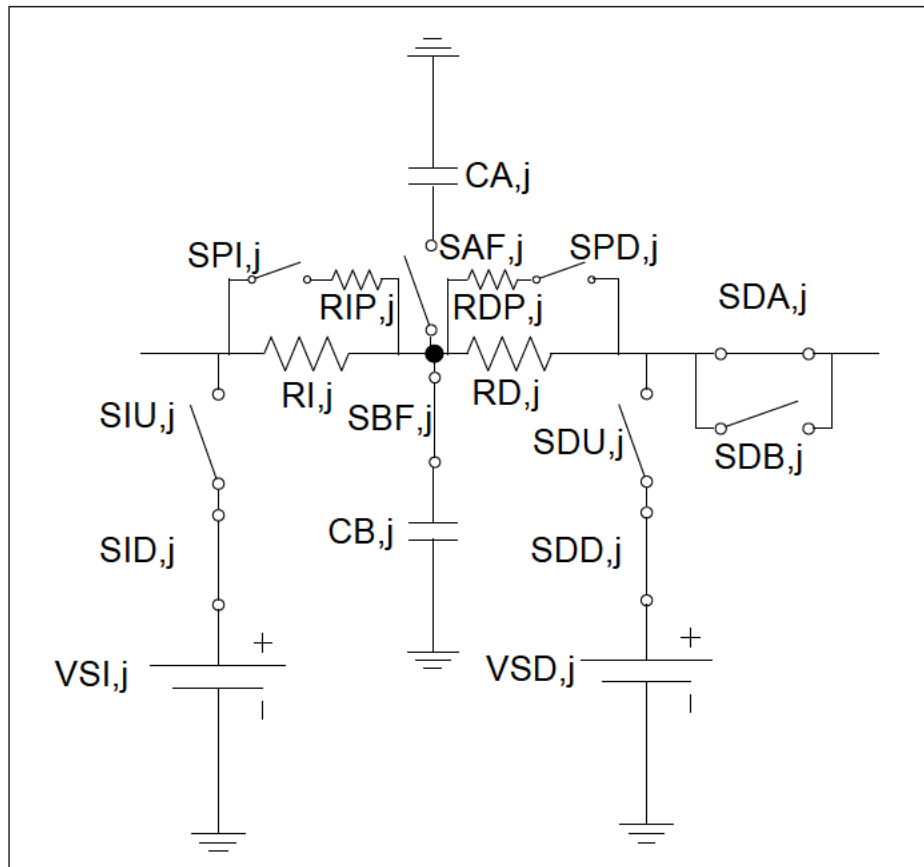
La derivada temporal es discretizada directamente por las herramientas de Pspice, que ajustan automáticamente el incremento de tiempo para alcanzar más rápidamente la convergencia. Como se ha mencionado con la discretización espacial, las derivadas se asocian a balances sobre la celda y no sobre cada punto de la mallla.

En tercer lugar, se procede al diseño del modelo en red. La Figura 3.1-2 representa una celda interior al dominio. En este circuito, cada término de las ecuaciones 3.1-4 y 3.1-5 equivale a una corriente eléctrica que se equilibra con la corriente de otro término en un nodo común.

El término de la izquierda de las ecuaciones anteriores, dc_j/dt , es la corriente que cruza el condensador C_j . El voltaje a través de cada condensador, $V_{C,j} = C_j^{-1} \cdot \int (d\theta_j/dt) dt$ o $V_{C,y} = C_y^{-1} \cdot \int (dy/dt) dt$, es simplemente la variable c_j cuando $C_j=1F$. Dado que se

produce un cambio de estado en la celda, de metálico a oxidado, el condensador utilizado debe tener dos valores iniciales distintos, de acuerdo con el estado en que se encuentre. Además, con este software no es posible cambiar el valor inicial de un condensador, por lo que se ha optado por utilizar dos condensadores cuya conexión al circuito se realiza a través de dos interruptores controlados por tensión como se indica en la Figura 3.1-2.

Los dos últimos términos lineales de las ecuaciones 3.1-4 y 3.1-5, $I_{j,in}$ e $I_{j,out}$, son implementados como simples resistencias, $R_{j,in}$ y $R_{j,out}$ respectivamente, ya que la ecuación constitutiva de este componente eléctrico es $i_R = V_R/R$. El valor de la resistencia es $R_{j,in} = R_{j,out} = (\Delta x)^2/2D_j$. Como se ha mencionado, se produce un cambio de estado en la celda, por ello las resistencias utilizadas deben tener dos valores distintos. Dado que no es posible cambiar estos valores con este software, se ha optado por introducir, de nuevo, dos resistencias en paralelo para cada sumando. Un interruptor abierto deshabilita la resistencia en paralelo, quedando solo la resistencia que representa el estado metálico; cuando se cierra el interruptor se habilitan dos resistencias en paralelo cuyo efecto conjunto representa el estado oxidado, Figura 3.1-2.



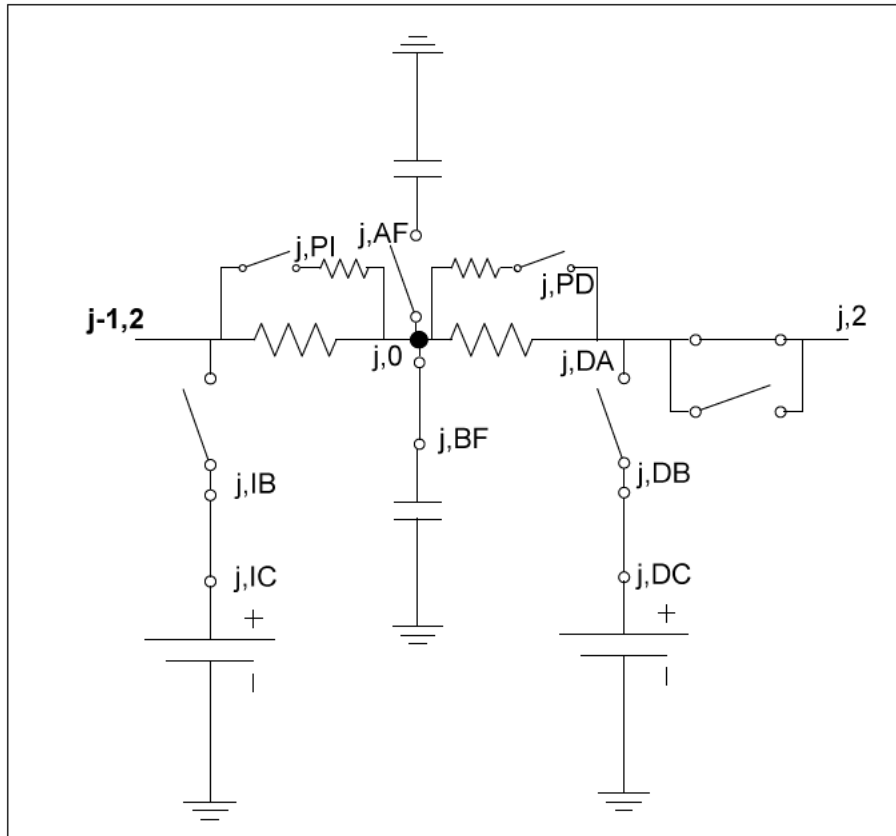


Figura 3.1-2 Modelo en red de una celda intermedia para proceso de difusión en el sistema óxido-metal

Las condiciones impuestas a la celda durante el proceso de corrosión, fundamentalmente voltajes, se implementan por medio de baterías o pilas de tensión constante, Sánchez et al. [2012]. El interruptor de la rama vertical izquierda, con subíndice j , IB, que está inicialmente abierto, inhabilita la condición antes de la corrosión de la celda. El segundo interruptor en esta rama, inicialmente cerrado, inhabilita la condición cuando se abre.

Los interruptores de la rama vertical derecha realizan una función análoga con la condición correspondiente al inicio de oxidación de la siguiente celda. El resto de elementos, interruptores de la derecha en la línea principal, aíslan la celda durante su corrosión.

Las condiciones de contorno aplicadas sobre la primera celda implican simplificaciones en el modelo de esta celda, Figura 3.1-3.

Un esquema del modelo en red completo se puede observar en la Figura 3.1-4.

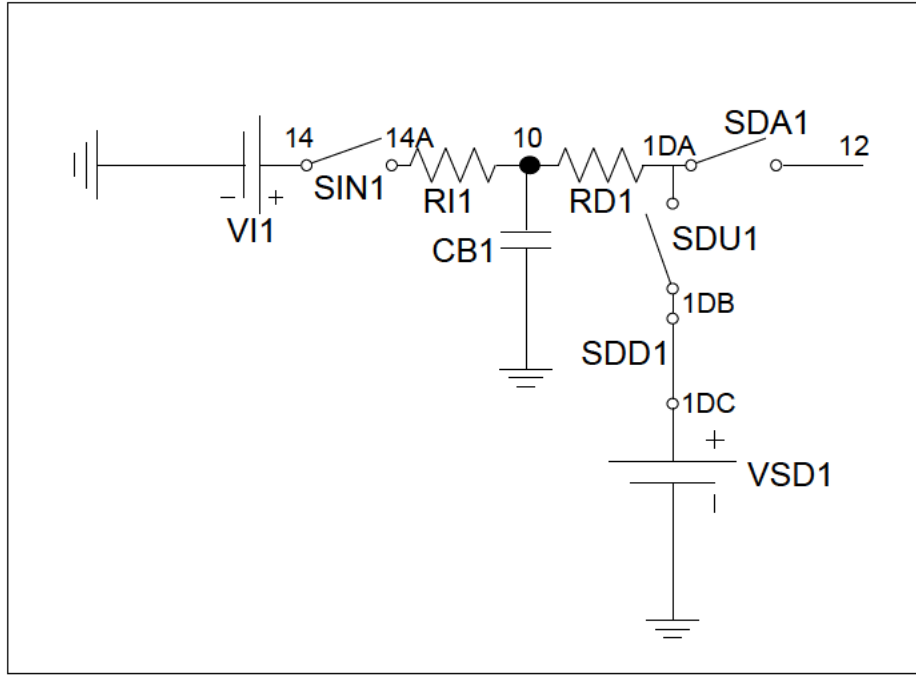


Figura 3.1-3 Modelo en red de la primera celda para proceso de difusión en el sistema óxido-metal

Para los otros modelos en red se puede seguir un esquema parecido al modelo anterior. En primer lugar, se utiliza la misma equivalencia que en el modelo mencionado en este apartado. En segundo lugar, para el modelo en red de la ecuación de equilibrio o condición de Stefan, ecuación 2.3-37, se utiliza una discretización idéntica a la del modelo anterior. Esta ecuación adopta la siguiente forma en diferencias finitas:

$$-D_1 \frac{c_{1,x+\Delta x/2} - c_{1,x-\Delta x/2}}{\Delta x} + D_2 \frac{c_{2,x+\Delta x/2} - c_{2,x-\Delta x/2}}{\Delta x} - \Delta c \cdot \frac{dX}{dt} = 0 \quad (3.1-6)$$

En tercer lugar, se procede al diseño del modelo en red, Figura 3.1-5. Cada término de la ecuación 3.1-6 se considera como un voltaje, y la ecuación, por tanto, una sucesión de tensiones que se introducen en el circuito por medio de sucesivos interruptores, permitiendo integrar el valor de la posición actual de la frontera.

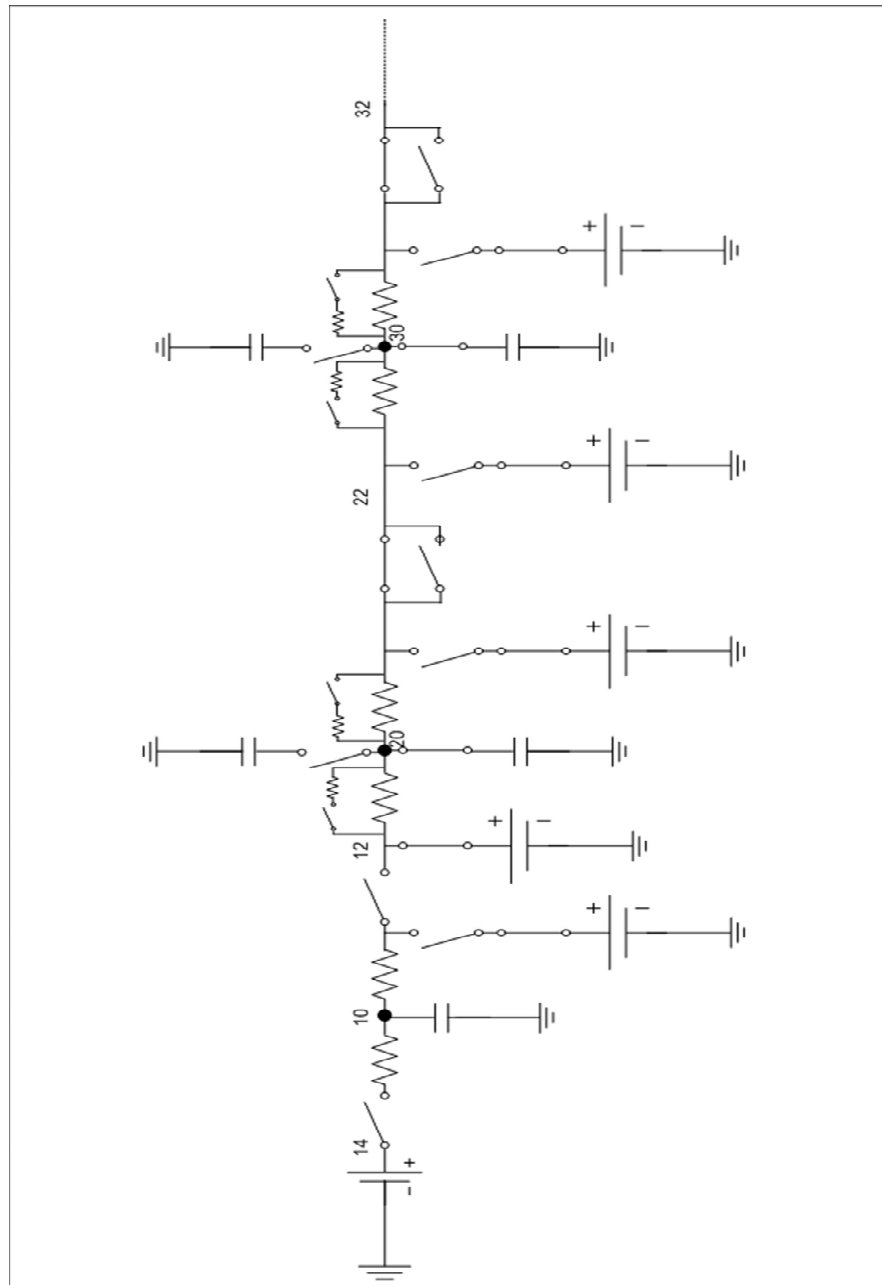


Figura 3.1-4 Modelo en red del proceso de difusión en el sistema óxido-metal

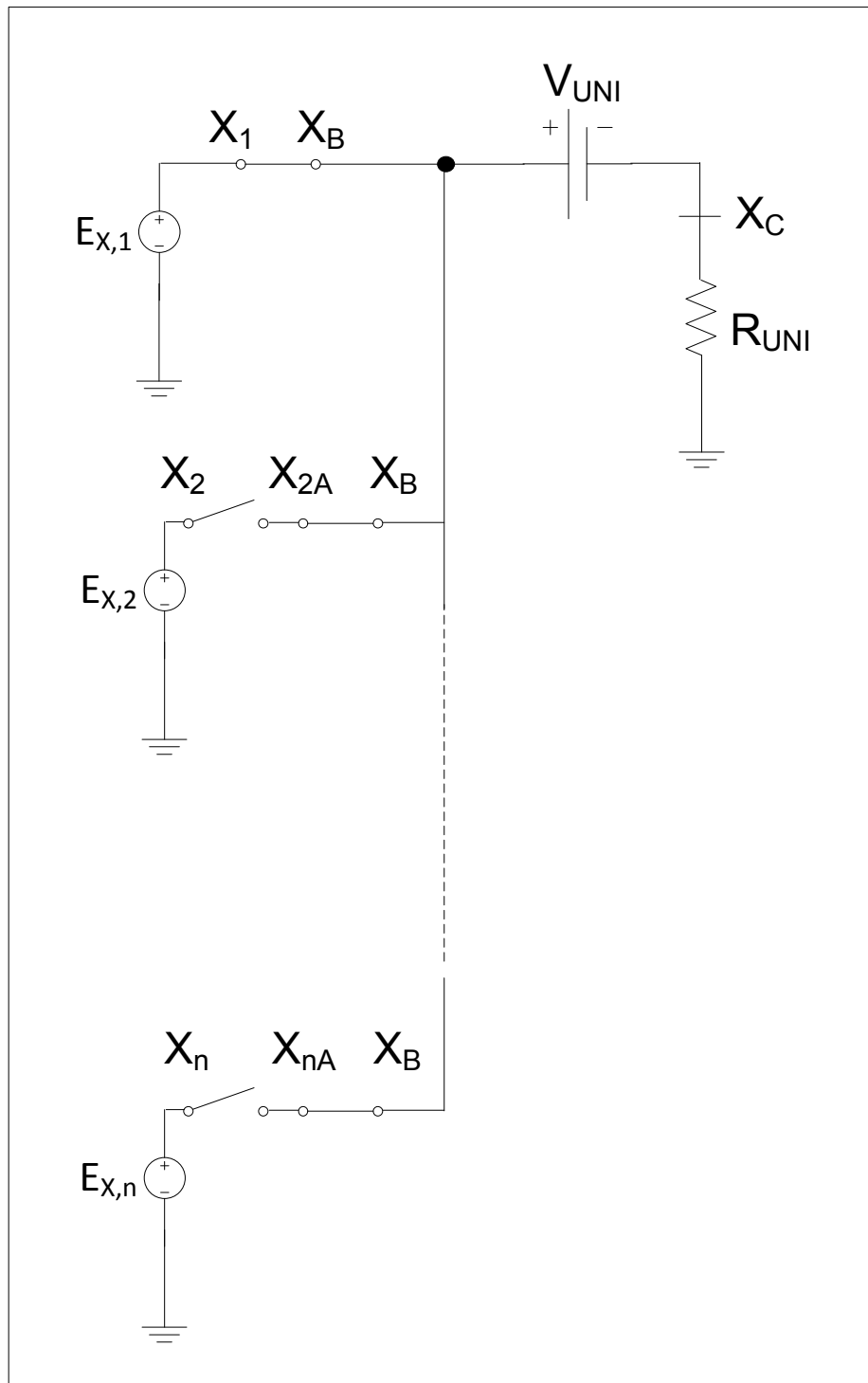


Figura 3.1-5 Modelo en red de la ecuación de equilibrio

Los dos primeros sumandos de la ecuación mencionada se implementan mediante una fuente de tensión controlada por voltaje, E_{Xj} . El tercer sumando está representado por la diferencia de potencial generada por la corriente que circula por una resistencia de valor unidad, R_{UNI} . Estos voltajes, que controlan las fuentes de tensión, equivalen a las concentraciones en la celda sometida a corrosión; los nodos donde se evalúan

estos voltajes van cambiando conforme avanza la corrosión. Dado que con este software no es posible cambiar los nodos que definen estos voltajes, se ha optado por introducir tantas fuentes de tensión como celdas, que se habilitan e inhabilitan con sendos interruptores según avanza la corrosión.

El elemento restante representa una batería de tensión nula, V_{UNI} , que funciona como medidor (galvanómetro). Dado que la resistencia es unidad, la corriente eléctrica que circula por la resistencia coincide con la tensión en dicho elemento, dX/dt .

El diseño del modelo en red auxiliar es muy simple. Este circuito realiza la integración de la señal del modelo que circula por la batería de tensión nula, Figura 3.1-6.

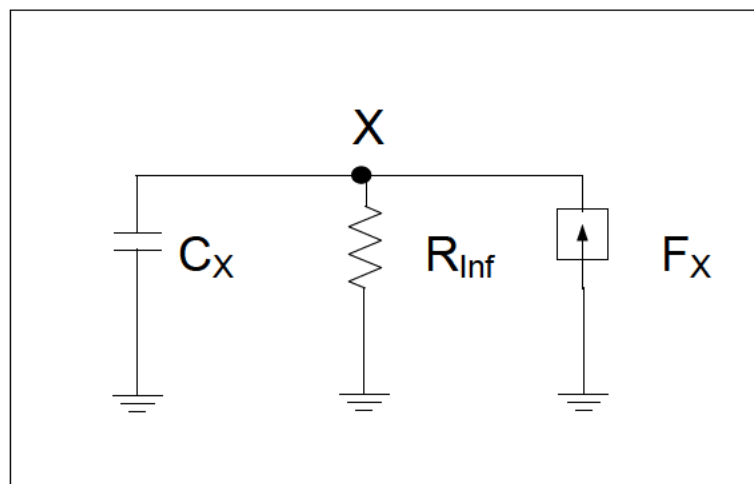


Figura 3.1-6 Modelo en red del circuito integrador

La corriente generada por la fuente de corriente es integrada usando un condensador de capacidad 1F. De esta manera, el voltaje a través del condensador, de valor $V_{C,J} = C_j^{-1} \cdot \int (dX/dt) dt$, es simplemente la variable X . Para mantener la continuidad eléctrica en corriente continua requerida por el código Pspice, se necesita implementar en el circuito una resistencia de valor muy alto (teóricamente infinito), R_{Inf} , Pspice [1994].

La condición en la superficie del metal en contacto con el oxígeno, concentración de oxígeno se implementa mediante una batería. La condición de contorno en el otro extremo, concentración nula de oxígeno, se impone directamente mediante una conexión a masa en el punto del contorno.

El modelo se ejecuta en un procesador AMD Turion 64 X2, usando código Pspice [1994], Nagel [1977]. Se puede implementar el modelo en red en Pspice de dos formas: como archivo de texto o, directamente, como interfaz simbólica usando la

opción esquemática del código. En ambos casos se requiere muy pocas reglas para el diseño del modelo, ya que el número de componentes eléctricos diferentes es pequeño.

3.2 MODELOS EN RED DE LA OXIDACIÓN DEL MONÓXIDO DE CARBONO SOBRE PLATINO

A partir de las ecuaciones de gobierno, ecuaciones 2.3-60 a 2.3-62, el modelo en red completo consta de tres redes básicas acopladas, una para cada especie. Las ecuaciones 2.3-60 a 2.3-61 se reorganizan para facilitar el diseño de los modelos en red:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{ox} \frac{d\theta_1}{dt^o} = & A_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - D_1\theta_1 - y\theta_1\theta_2 - \varepsilon^{ox}(1 - y)\theta_1 \\ & - \varepsilon^{ox}\theta_1^2(1 - y) + \varepsilon^{ox}\theta_1\mu_{ox}y\theta_2 \end{aligned} \quad (3.2-1)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon^{ox} \frac{d\theta_2}{dt^o} = & 2A_2y(1 - \theta_1 - \theta_2)^2 - 2D_2y\theta_2^2 - y\theta_1\theta_2 - \varepsilon^{ox}\mu_{ox}y\theta_2 \\ & - \varepsilon^{ox}\theta_2(1 - y)\theta_1 + \varepsilon^{ox}\mu_{ox}y\theta_2^2 \end{aligned} \quad (3.2-2)$$

Básicamente, se han despejado las derivadas de primer orden de las variables θ_1 y θ_2 . Esta operación no es necesaria para la variable y , que ya aparece despejada en la ecuación 2.3-62.

En primer lugar, se establece la equivalencia entre variables químicas y eléctricas consistente en: $\theta \equiv V$ (voltaje eléctrico) e $y \equiv V$. Si se usa la nomenclatura de la Figura 3.2-1, cada término de las ecuaciones 3.2-1, 3.2-2 y 2.3-62 se considera como una corriente eléctrica que se equilibra con la corriente de otro término en un nodo común de acuerdo con la topología de la ecuación.

Los sumandos a la derecha de la igualdad en las ecuaciones anteriores, corrientes $I_{j,i}$, se implementan mediante fuentes de corriente controladas, un dispositivo especial cuyo corriente de salida, especificada por software, es una función matemática arbitraria de los voltajes en otros nudos del modelo.

Partiendo de la equivalencia propuesta entre voltajes y coberturas fraccionales superficiales o densidad adimensional de la superficie activada, las corrientes, a su vez, equivalen a variaciones de las coberturas fraccionales superficiales o de la densidad adimensional de la superficie activada en cualquier celda o componente de

ésta. Por ejemplo, la corriente $I_{j,i}$ para la especie $j=\theta_1$, de acuerdo con la ecuación 3.2-1, se puede descomponer en seis fuentes de corriente controladas, donde el subíndice i representa la numeración de cada una de estas fuentes: $I_{\theta_1,I} = A_1 \cdot (1-\theta_1-\theta_2)(G_{\theta_1,I})$, $I_{\theta_1,II} = -D_1\theta_1(G_{\theta_1,II})$, $I_{\theta_1,III} = -y\theta_1\theta_2(G_{\theta_1,III})$, $I_{\theta_1,IV} = -\varepsilon^{ox}\theta_1(1-y)(G_{\theta_1,IV})$, $I_{\theta_1,V} = -\varepsilon^{ox}\cdot\theta_1^2(1-y)(G_{\theta_1,V})$ e $I_{\theta_1,VI} = -\varepsilon^{ox}\cdot\theta_1\theta_2y\mu_{ox}(G_{\theta_1,VI})$. Siendo θ_1 , θ_2 e y los voltajes en el centro de cada celda del modelo en red de cada especie.

Los términos de la izquierda de las ecuaciones anteriores, $d\theta_j/dt$ y dy/dt , son las corrientes que cruzan cada condensador C_j . El voltaje a través de cada condensador, $V_{C,j} = C_j^{-1} \int (d\theta_j/dt) dt$ o $V_{C,y} = C_y^{-1} \int (dy/dt) dt$, es simplemente la variable θ_j o y cuando $C_j = 1F$.

Como se ha mencionado en el apartado anterior, el modelo en red desarrollado requiere una resistencia de valor muy alto, R_{inf} , en paralelo, para asegurar la continuidad eléctrica requerida por el código Ppsice.

De esta manera, la red básica de la cobertura fraccional superficial θ_1 contiene seis fuentes de corriente controladas, un condensador y una resistencia de un valor muy alto, Figura 3.2-2a. De forma análoga la cobertura fraccional superficial θ_2 , de acuerdo con la ecuación 3.2-2, utiliza seis fuentes de corriente controladas, Figura 3.2-2b. La densidad adimensional de la superficie activada, y , de acuerdo con la ecuación 2.3-57, utiliza dos fuentes de corriente controladas, Figura 3.2-2c.

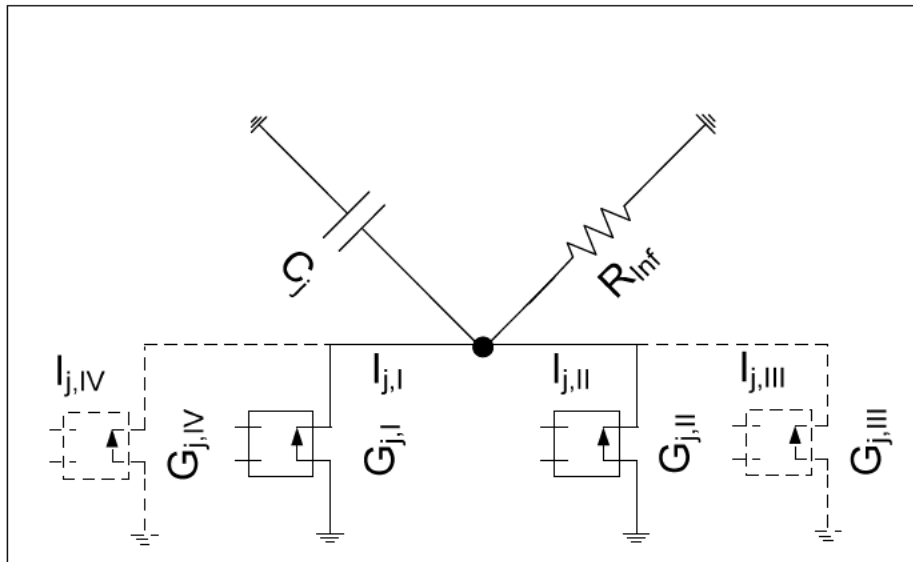


Figura 3.2-1 Esquema del modelo de red

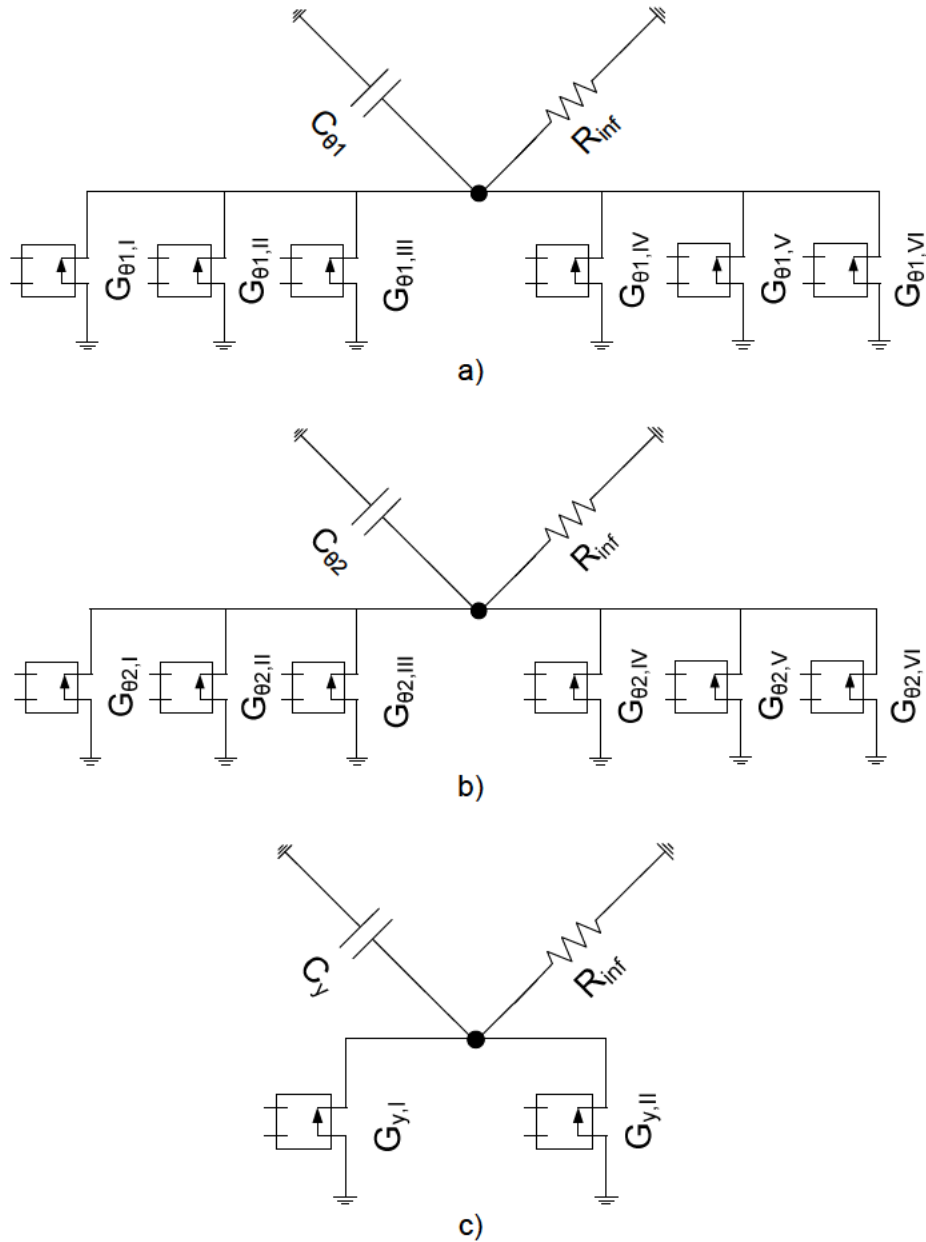


Figura 3.2-2 Modelo de red: a) cobertura fraccional superficial θ_1 , (b) cobertura fraccional superficial θ_2 , (c) densidad adimensional de la superficie activada, y

El modelo se ejecuta de la forma indicada en el primer apartado.

3.3 MODELO EN RED DE LA OXIDACIÓN ACUOSA DEL HIERRO EN MEDIO ÁCIDO

A partir de la ecuación 2.3-85, el modelo en red completo se forma con seis redes básicas acopladas, una para cada especie.

En primer lugar, se establece la siguiente equivalencia para cada variable dependiente: c_j (concentración de las especies) $\equiv V$ (voltaje eléctrico). Para facilitar el diseño de los modelos en red se desarrolla la ecuación 2.3-85 de la forma siguiente:

$$\varepsilon v_j + \varepsilon^{3/2} D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + \frac{0.18\mu}{\rho[25dRe^{-7/8}]^3} \varepsilon^{3/2} \left[3(x - \delta_f)^2 \frac{\partial c_j}{\partial x} + (x - \delta_f)^3 \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} \right] = \varepsilon \frac{\partial c_j}{\partial t} \quad (3.3-1)$$

y se reorganiza como:

$$\begin{aligned} -\varepsilon \frac{\partial c_j}{\partial t} + \varepsilon v_j + \frac{0.18\mu}{\rho[25dRe^{-7/8}]^3} \varepsilon^{3/2} 3(x - \delta_f)^2 \frac{\partial c_j}{\partial x} \\ + \left[\varepsilon^{3/2} D_j + \frac{0.18\mu}{\rho[25dRe^{-7/8}]^3} \varepsilon^{3/2} (x - \delta_f)^3 \right] \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.3-2)$$

En segundo lugar, la variable espacial x , la cual comprende la subcapa de difusión molecular y la subcapa turbulenta localizadas entre la capa porosa y el extremo más alejado de la superficie del metal en el seno de la disolución, se divide en n segmentos o elementos de volumen.

Si se usa la nomenclatura de la Figura 3.3-1, la ecuación 3.3-2 se puede expresar mediante la siguiente ecuación diferencial en diferencias finitas para el estado estacionario, donde el tiempo permanece como una variable continua en la ecuación y no son necesarias las condiciones iniciales.

$$\underbrace{\varepsilon v_j}_{I_{j,I}} + \underbrace{A_1 \left[\frac{c_{j,x+\frac{\Delta x}{2}} - c_{j,x-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x} \right]}_{I_{j,II}} + \underbrace{\frac{1}{A_{j,2}} \left[\frac{c_{j,x+\frac{\Delta x}{2}} - c_{j,x}}{(\Delta x)^2/2} \right]}_{I_{j,in}} - \underbrace{\frac{1}{A_{j,2}} \left[\frac{c_{j,x} - c_{j,x-\frac{\Delta x}{2}}}{(\Delta x)^2/2} \right]}_{I_{j,out}} = 0 \quad (3.3-3)$$

donde A_1 y $A_{j,2}$ vienen dados por:

$$A_1 = \frac{0.18\mu}{\rho[25dRe^{-7/8}]^3} \varepsilon^{3/2} 3(x - \delta_f)^2 \quad (3.3-4)$$

$$A_{j,2} = \varepsilon^{3/2} D_j + \frac{0.18\mu}{\rho[25dRe^{-7/8}]^3} \varepsilon^{3/2} (x - \delta_f)^3 \quad (3.3-5)$$

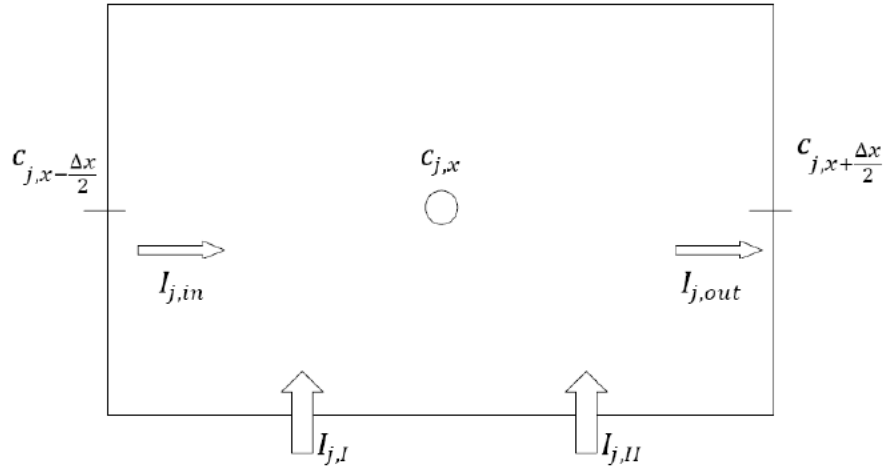
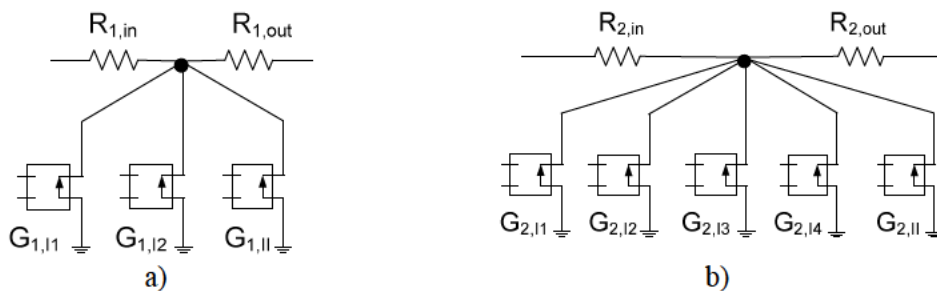


Figura 3.3-1 Nomenclatura de los segmentos o los elementos de volumen

En tercer lugar, se procede al diseño del modelo en red. La Figura 3.3-2 representa una celda interior al dominio para cada una de las especies. En este circuito, cada término de la ecuación 3.3-3 equivale a una corriente eléctrica que se equilibra con la corriente de otro término en el nodo central de la celda. Esto supone una equivalencia entre corrientes y flujos en cualquier celda o componente de ésta. Resultado que también podía haberse obtenido a partir de la equivalencia propuesta entre voltajes y concentraciones.

Los dos últimos términos lineales de la ecuación 3.3-3, $I_{j,in}$ e $I_{j,out}$, se implementan como simples resistencias, $R_{j,in}$ y $R_{j,out}$, respectivamente, ya que la ecuación constitutiva de este componente eléctrico es $i_R = V_R/R$. El valor de la resistencia es $R_{j,in} = R_{j,out} = A_{j,2}(\Delta x)^2/2$.

Los términos primeros, $I_{j,I}$ e $I_{j,II}$, se implementan también mediante fuentes de corriente controladas por tensión. Estas fuentes llevan un tercer subíndice que distingue las que confluyen en el mismo nodo. Cada una de estas fuentes está asociada a cada velocidad directa o inversa de las reacciones químicas vinculadas a la especie j .



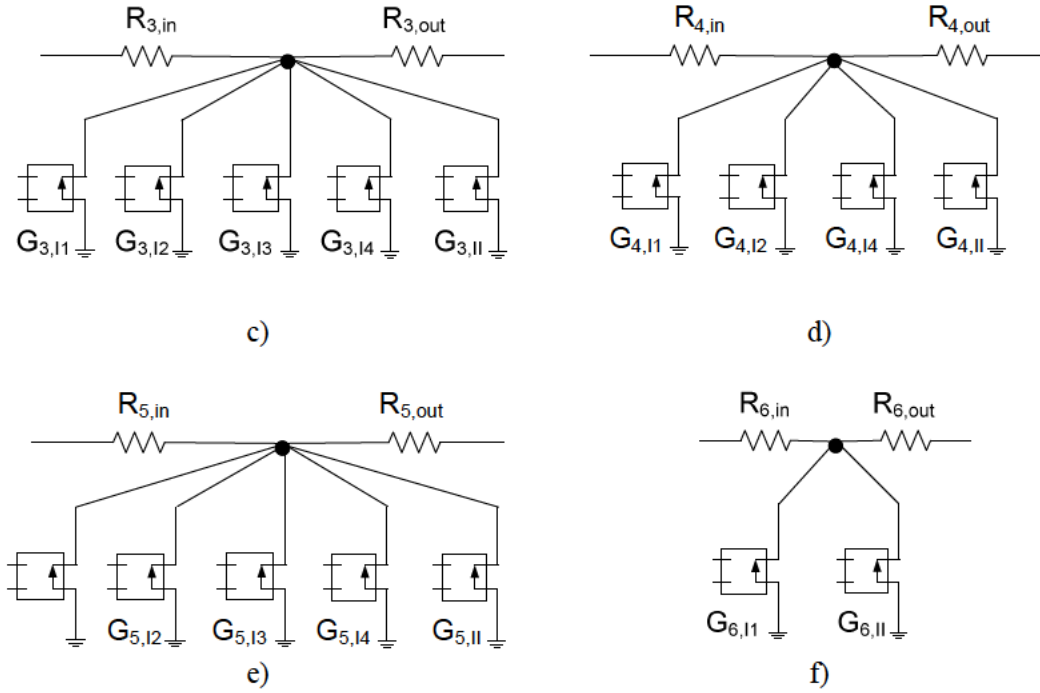


Figura 3.3-2 Modelo en red de un elemento de volumen: a) especie 1, (b) especie 2, (c) especie 3, (d) especie 4, (e) especie 5 y (f) especie 6

Así por un lado, la corriente $I_{j,I}$ para la especie $j=1$, donde dc_1/dt viene definida por la ecuación 2.3-77, se puede separar en dos fuentes de corriente controladas: $I_{1,I1} = -k_{mi} \cdot c_1 (G_{1,I1})$ e $I_{1,I2} = k_{bhi} \cdot c_2 (G_{1,I2})$. Siendo c_1 y c_2 los voltajes en el centro del elemento de volumen de la especie 1 y la especie 2, respectivamente. Por otro lado, la corriente $I_{j,II}$, para la especie $j=1$, se implementa con una fuente de corriente controlada $G_{1,II}$. De esta manera, la red básica de la especie 1 contiene tres fuentes de corriente controladas.

De la misma forma, las especies 2, 3 y 5, donde dc_j/dt viene definida por las ecuaciones 2.3-78, 2.3-79 y 2.3-80, originan cada una cuatro fuentes de corriente controladas para $I_{j,I}$ y una para $I_{j,II}$. La especie 4, donde dc_4/dt viene definida por las ecuaciones 2.3-81, se implementa mediante tres fuentes de corriente controladas para $I_{j,I}$ y una para $I_{j,II}$. Finalmente, la especie 6, donde dc_6/dt viene definida por las ecuaciones 2.3-83 o 2.3-84, se implementa mediante una fuente de corriente controlada para $I_{j,I}$ y una más para $I_{j,II}$.

La condición de contorno en la superficie del metal, establecida por las ecuaciones 2.3-67 y 2.3-68 puede implementarse mediante baterías y fuentes de voltaje controladas por tensión. La condición de contorno en el seno de la disolución para el extremo más alejado de la superficie del metal, es decir concentraciones en equilibrio, se implementa también mediante una batería o pila.

El modelo se ejecuta de la forma indicada en el primer apartado.

3.4 MODELO EN RED DE LA OXIDACIÓN ACUOSA POR PICADURA DEL HIERRO EN MEDIO BÁSICO

A partir de las ecuaciones 2.3-108, 2.3-109 y 2.3-112, el modelo en red completo está formado por ocho redes básicas acopladas, una para cada especie y otra para el potencial electrostático. En primer lugar, se establece la siguiente equivalencia para cada variable dependiente en la red básica: c_j (concentración de las especies) $\equiv V$ (voltaje eléctrico) y ϕ (potencial electrostático) $\equiv V$.

Para facilitar el diseño de los modelos en red se desarrollan las ecuaciones 2.3-108, 2.3-109 y 2.3-112 de la forma siguiente:

$$-\frac{\partial c_j}{\partial t} + wv_j + wD_j^m \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + wD_j^m \frac{nF}{RT} \frac{\partial c_j}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + wD_j^m \frac{nF}{RT} c_j \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0 \quad (3.4-1)$$

y se aplica la condición de electroneutralidad:

$$-\frac{\partial c_j}{\partial t} + wv_j + wD_j^m \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + wD_j^m \frac{nF}{RT} \frac{\partial c_j}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (3.4-2)$$

$$\xi \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + F(2c_1 + c_2 + c_3 - c_4 + c_5 - c_6) = 0 \quad (3.4-3)$$

$$-\frac{\partial c_7}{\partial t} + wD_7^m \frac{\partial^2 c_7}{\partial x^2} + K_{perm}(c_{7,bulk} - c_7) = 0 \quad (3.4-4)$$

En segundo lugar, la variable espacial x , la cual comprende la profundidad de la picadura, se divide en n segmentos o elementos de volumen. Si se usa la nomenclatura de la Figura 3.3-1, la ecuación 3.4-2 se puede expresar mediante la siguiente ecuación diferencial en diferencias finitas para el estado estacionario de cada especie, donde el tiempo permanece como una variable continua en la ecuación y no son necesarias las condiciones iniciales.

$$\underbrace{wv_j}_{I_{j,I}} + \underbrace{A_1 \left[\frac{c_{j,x+\frac{\Delta x}{2}} - c_{j,x-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x} \right]}_{I_{j,II}} + \underbrace{\frac{1}{A_{j,2}} \left[\frac{c_{j,x+\frac{\Delta x}{2}} - c_{j,x}}{(\Delta x)^2/2} \right]}_{I_{j,in}} - \underbrace{\frac{1}{A_{j,2}} \left[\frac{c_{j,x} - c_{j,x-\frac{\Delta x}{2}}}{(\Delta x)^2/2} \right]}_{I_{j,out}} \quad (3.4-5)$$

donde A_1 y $A_{j,2}$ vienen dados por:

$$A_1 = wD_j^m \frac{nF}{RT} \quad (3.4-6)$$

$$A_{j,2} = wD_j^m \quad (3.4-7)$$

La ecuación 3.4-3 se puede expresar mediante la siguiente ecuación diferencial en diferencias finitas para el estado estacionario y el potencial electrostático, donde el tiempo permanece como una variable continua en la ecuación y no son necesarias las condiciones iniciales.

$$\underbrace{F(2c_1 + c_2 + c_3 - c_4 + c_5 - c_6)}_{I_{\varphi,I}} + \underbrace{\frac{1}{A_{j,2}} \left[\frac{\varphi_{j,x+\frac{\Delta x}{2}} - \varphi_{j,x}}{(\Delta x)^2/2} \right]}_{I_{\varphi,in}} - \underbrace{\frac{1}{A_{j,2}} \left[\frac{\varphi_{j,x} - \varphi_{j,x-\frac{\Delta x}{2}}}{(\Delta x)^2/2} \right]}_{I_{\varphi,out}} \quad (3.4-8)$$

donde A_{φ} viene dado por:

$$A_{\varphi} = \xi \quad (3.4-9)$$

La ecuación 3.4-4 se puede expresar mediante la siguiente ecuación diferencial en diferencias finitas en estado estacionario para la especie 7, donde también el tiempo permanece como una variable continua en la ecuación y no son necesarias las condiciones iniciales.

$$\underbrace{K_{perm}(c_{7,bulk} - c_7)}_{I_{7,I}} + \underbrace{\frac{1}{A_{j,2}} \left[\frac{c_{j,x+\frac{\Delta x}{2}} - c_{j,x}}{(\Delta x)^2/2} \right]}_{I_{7,in}} - \underbrace{\frac{1}{A_{j,2}} \left[\frac{c_{j,x} - c_{j,x-\frac{\Delta x}{2}}}{(\Delta x)^2/2} \right]}_{I_{7,out}} \quad (3.4-10)$$

donde A_7 viene dado por:

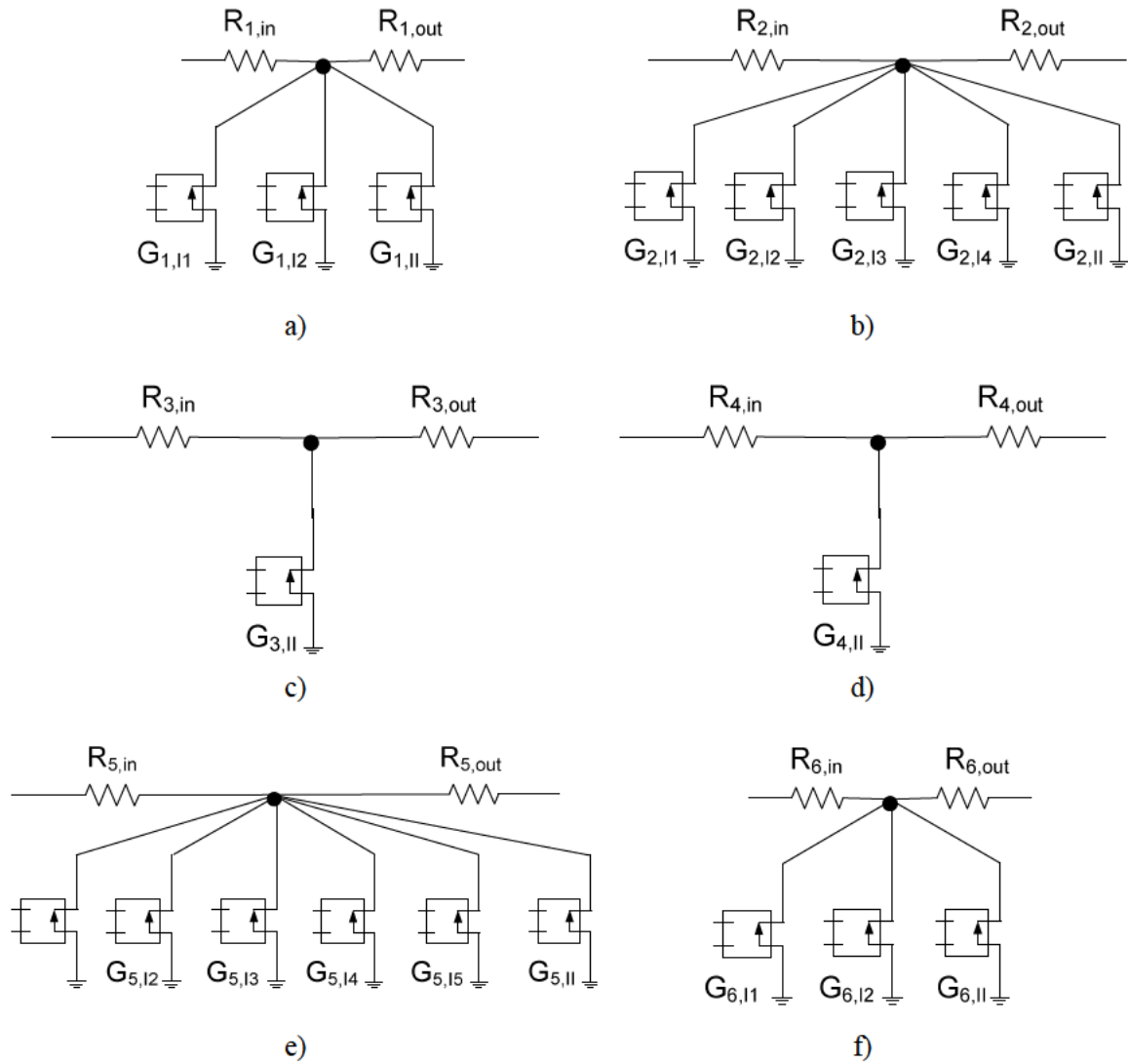
$$A_7 = wD_7^m \quad (3.4-11)$$

En tercer lugar, se procede al diseño del modelo en red. La Figura 3.4-1 representa una celda interior al dominio para cada una de las especies y para el potencial electrostático. En este circuito, cada término de las ecuaciones 3.4-5, 3.4-8 y 3.4-10 equivale a una corriente eléctrica que se equilibra con la corriente de otro término en el nodo central de cada celda. Esto supone una equivalencia entre corrientes y flujos en cualquier celda o componente de ésta. Resultado que también podía haberse obtenido

a partir de la equivalencia propuesta entre voltajes y concentraciones y potencial electrostático.

Los dos últimos términos lineales de la ecuación 3.4-5, $I_{j,in}$ e $I_{j,out}$, se implementan en el modelo mediante simples resistencias, $R_{j,in}$ y $R_{j,out}$, respectivamente, ya que la ecuación constitutiva de este componente eléctrico es $i_R = V_R/R$. El valor de la resistencia es $R_{j,in} = R_{j,out} = A_{j,2}(\Delta x)^2/2$.

Los términos primeros, $I_{j,I}$ e $I_{j,II}$, se asocian a fuentes de corriente controladas por tensión. Estas fuentes llevan un tercer subíndice para distinguir entre las fuentes que confluyen en un mismo nodo. Cada una de estas fuentes está asociada a cada velocidad directa o inversa de las reacciones químicas vinculadas a la especie j .



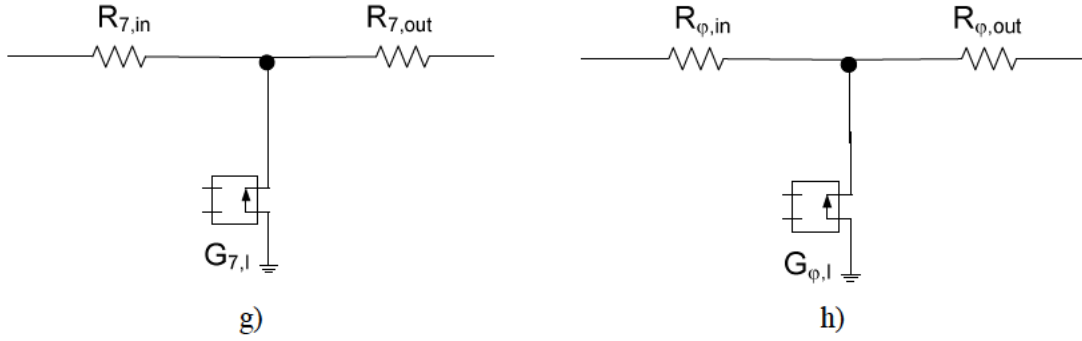


Figura 3.4-1 Modelo de red de un elemento de volumen: a) especie 1, (b) especie 2, (c) especie 3, (d) especie 4, (e) especie 5, (f) especie 6, (g) especie 7 y (h) potencial electrostático

Así, por un lado la corriente $I_{j,I}$ para la especie $j=1$, donde dc_1/dt viene definida por la ecuación 2.3-104, se puede separar en dos fuentes de corriente controladas: $I_{1,I1} = -K_{hy} \cdot c_1 (G_{1,I1})$ e $I_{1,I2} = c_2 \cdot c_5 (G_{1,I2})$, siendo c_1 , c_2 y c_5 los voltajes en el centro del elemento de volumen de la especie 1, 2 y 5, respectivamente. Por otro lado, la corriente $I_{j,II}$, para la especie $j=1$, se implementa con una fuente de corriente controlada $G_{1,II}$. De esta manera, la red básica de la especie 1 contiene tres fuentes de corriente controladas.

Asimismo, la especie 2, donde dc_2/dt viene definida por la ecuación 2.3-105, origina cuatro fuentes de corriente controladas para $I_{2,I}$ y una para $I_{2,II}$. La especie 5, donde dc_5/dt viene definida por la ecuación 2.3-106, origina seis fuentes de corriente controladas para $I_{5,I}$ y una para $I_{5,II}$. La especie 6, donde dc_6/dt viene definida por la ecuación 2.3-107, origina dos fuentes de corriente controlada para $I_{6,I}$ y una más para $I_{6,II}$. Finalmente, las especies 3 y 4, originan cada una de ellas una fuente de corriente controlada para $I_{j,II}$.

Los dos últimos términos lineales de la ecuación 3.4-8, $I_{\phi,in}$ e $I_{\phi,out}$, son implementados como simples resistencias, $R_{\phi,in}$ y $R_{\phi,out}$, respectivamente, ya que la ecuación constitutiva de este componente eléctrico es $i_R = V_R/R$. El valor de la resistencia es $R_{\phi,in} = R_{\phi,out} = A_{j,2}(\Delta x)^2/2$.

El primer término, $I_{\phi,I}$, se introduce en el modelo mediante una fuente de corriente controlada por tensión. Como se ha mencionado las corrientes equivalen a flujos en cualquier celda o componente de ésta.

Finalmente, los dos últimos términos lineales de la ecuación 3.4-10, $I_{7,in}$ e $I_{7,out}$, se implementan por medio de simples resistencias, $R_{7,in}$ y $R_{7,out}$, respectivamente. El valor de la resistencia es $R_{7,in} = R_{7,out} = A_{j,2}(\Delta x)^2/2$. El primer término, $I_{7,I}$, se implementa mediante una fuente de corriente controlada por tensión.

La condición de contorno en la superficie del metal, establecida por las ecuaciones 2.3-94 y 2.3-95, se asocia a baterías de tensión fija, fuentes de voltaje controladas por tensión, para las concentraciones, y resistencia infinita para el potencial electrostático. La condición de contorno en el seno de la disolución para el extremo más alejado de la superficie del metal, es decir, concentraciones en equilibrio, también se implementan mediante baterías para las concentraciones y para el potencial electrostático.

El modelo se ejecuta de la forma indicada en el primer apartado.

3.5 MODELOS EN RED DE LA OXIDACIÓN DE LUBRICANTE A ALTA TEMPERATURA

A partir de las ecuaciones de gobierno, ecuaciones 2.3-113 a 2.3-117, el modelo de red completo se forma por cinco redes básicas acopladas, una para cada especie.

En primer lugar, se establece la siguiente equivalencia entre variables químicas y eléctricas: M_j (fracción másica de las especies) $\equiv V$ (voltaje eléctrico).

Lógicamente, las condiciones iniciales para las fracciones másicas de todas las especies son valores nulos, excepto para la especie 1 a la que se asigna un valor unidad. En el modelo en red con antioxidante se establece como valor inicial de esta especie un 0.5% del valor establecido para la especie 1, Diaby et al. [2010].

Si se usa la nomenclatura de la Figura 3.5-1, cada término de las ecuaciones 2.3-113 a 2.3-117 se considera como una corriente eléctrica que se equilibra con la corriente de otro término en el nodo central de la celda. Esto supone una equivalencia entre corrientes y flujos en cualquier celda o componente de la misma. Resultado que también podía haberse obtenido a partir de la equivalencia propuesta entre voltajes y, fracciones másicas.

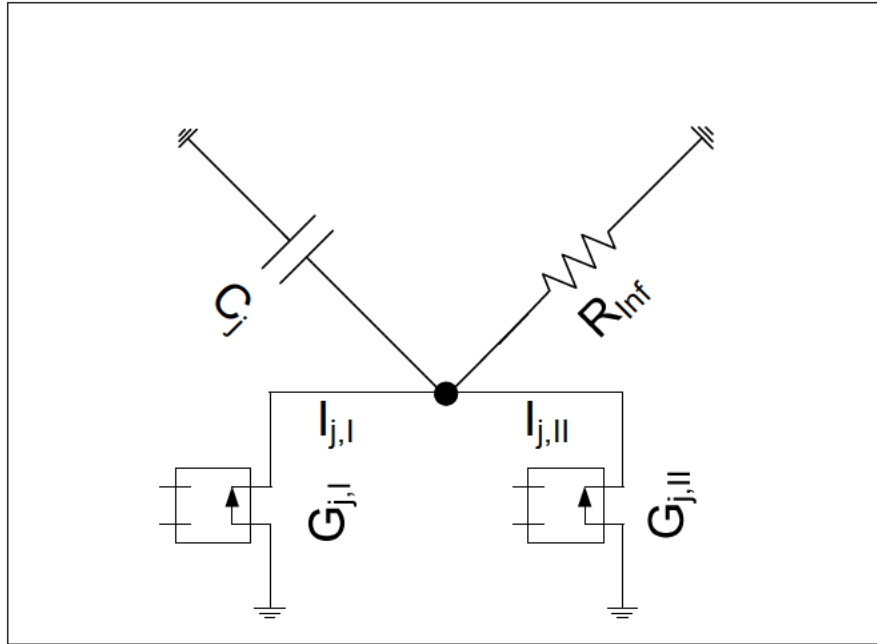


Figura 3.5-1 Esquema del modelo de red

Los sumandos en los términos de la derecha de las ecuaciones 2.3-113 a 2.3-117, $I_{j,I}$ e $I_{j,II}$, se asocian en el modelo a fuentes de corriente controladas.

Así por un lado, la corriente $I_{j,I}$ para la especie $j=2$, de acuerdo con la ecuación 2.3-114, se puede separar en dos fuentes de corriente controladas: $I_{Ox,11} = k_1 \cdot M_1 (G_{2,11})$ e $I_{2,12} = -k_2 \cdot M_2 (G_{2,12})$, siendo M_1 y M_2 los voltajes en el centro del modelo en red de cada especie. Por otro lado, la corriente $I_{j,II}$, para la especie $j = 2$, se implementa con una fuente de corriente controlada por tensión, $G_{2,II}$, velocidad de evaporación.

El término de la izquierda de las ecuaciones 2.3-113 a 2.3-117, dM_j/dt , es la corriente que cruza un condensador C_j . El voltaje a través de éste, $V_{C,j} = C_j^{-1} \cdot \int (dM_j/dt) dt$, es simplemente la variable M_j cuando $C_j = 1F$.

Como en casos anteriores, la continuidad eléctrica requiere introducir una resistencia de un valor muy alto, R_{inf} , Ppsice [1994]. De esta manera, la red básica de la especie 2 contiene tres fuentes de corriente controladas, un condensador y una resistencia de un valor muy alto.

De la misma forma, la especie 3, de acuerdo con la ecuación 2.3-115, utiliza dos fuentes de corriente controladas para $I_{j,I}$ y una para $I_{j,II}$.

Las especies 1 y 4, de acuerdo con las ecuaciones 2.3-113 y 2.3-116, utilizan una fuente de corriente controlada para $I_{j,I}$ y una para $I_{j,II}$, mientras que la especie 5 requiere la implementación de cuatro fuentes de corriente controladas para $I_{j,II}$.

La Figura 3.5-2 muestra el modelo de red para cada especie.

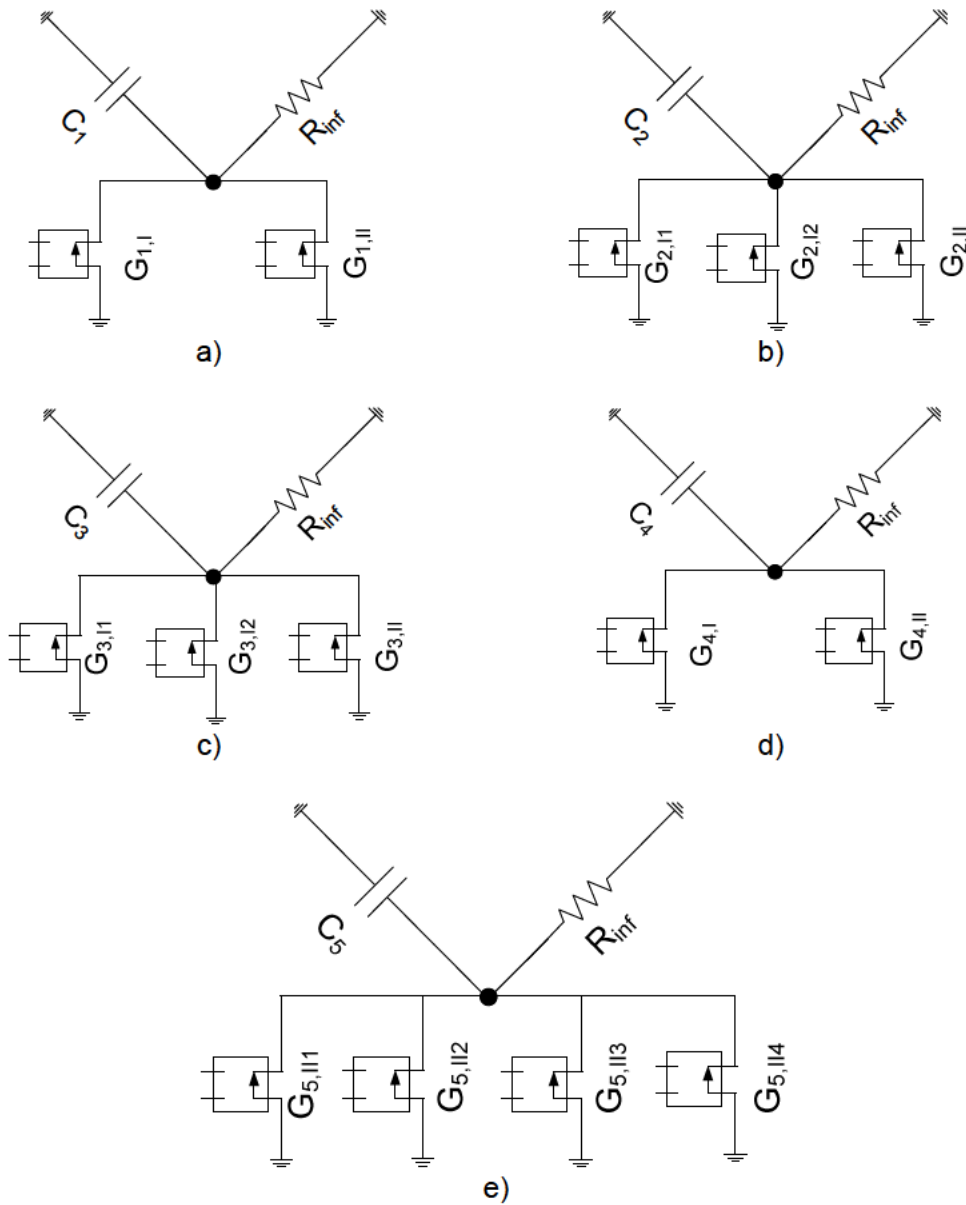


Figura 3.5-2 Modelo de red: a) especie1, (b) especie2, (c) especie3, (d) especie 4, y (e) especie5

Los modelos en red que incluyen la especie antioxidante, especie 6, se diseñan de forma análoga.

El modelo se ejecuta de la forma indicada en el primer apartado.

CAPÍTULO 4

APLICACIONES DE LOS MODELOS DE OXIDACIÓN

Se presentan cinco aplicaciones del MESIR a los procesos de oxidación mencionados en el capítulo 2. Para estos procesos se dispone de concentraciones del óxido formado a partir de procedimientos experimentales o cálculos con aproximaciones, que permiten verificar los resultados del método de redes. A partir de cálculos con otros valores de los parámetros, distintos a los usados por las referencias, es posible evaluar el efecto de los mismos.

4.1 APLICACIÓN A LA OXIDACIÓN SECA A ALTA TEMPERATURA DE UN COMPUESTO DE MATRIZ METÁLICA

Lagoudas et al. [1995] calcularon la distribución de oxígeno a lo largo de la capa de óxido en el interior del metal, suponiendo una velocidad de posición de la frontera entre fases óxido-metal proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. En su análisis para SiC/Ti-15-3, utiliza los valores de difusividad en el óxido, D_1 , y en el metal, D_2 , a partir de los parámetros de la ecuación de Arrhenius, ecuación 2.3-50, para temperaturas comprendidas entre 600 y 700°C, Kofstad [1966] y Wittig y Allen [1994]. Estos parámetros, obtenidos experimentalmente, son $A_{01} = 317.3 \mu\text{m}^2/\text{s}$, y $E_{a1} = 22756.2 \text{ cal/mol}$, para el óxido y $A_{02} = 7.37 \cdot 10^6 \mu\text{m}^2/\text{s}$, y $E_{a2} = 39960 \text{ cal/mol}$ para el metal

La condición de contorno en la superficie del metal, concentración de oxígeno, c_0 , permanece constante y se utiliza como valor de referencia para normalizar las concentraciones. Así, la concentración normalizada en la superficie es la unidad. El salto de concentración en la interfase óxido - metal, Δc , es 0.5 en formato normalizado. El valor crítico, c_{cr} , es 0.65 en formato normalizado. La segunda condición de contorno,

en el otro extremo del metal, es una concentración de oxígeno nula. Esta segunda condición es aplicada por Lagoudas et al. [1995] y Ding y Lagoudas [1998] suficientemente lejos de la interfase óxido-metal, en concreto, a 40 μm de la superficie del metal.

Hemos realizado los cálculos acoplando la condición de Stefan a la segunda ley de Fick. Los resultados que hemos obtenido para varios intervalos de tiempo se muestran en la Figura 4.1-1. Como conclusión más inmediata podemos observar la progresiva ralentización del avance de la corrosión, no tan apreciable en el gráfico publicado por Lagoudas et al. [1995]. La explicación de esta discrepancia está en la diferente aplicación de la segunda condición de contorno, así como la utilización, por parte de Lagoudas et al. [1995] y Ding y Lagoudas [1998], de una función para aproximar la velocidad de posición de la frontera entre fases.

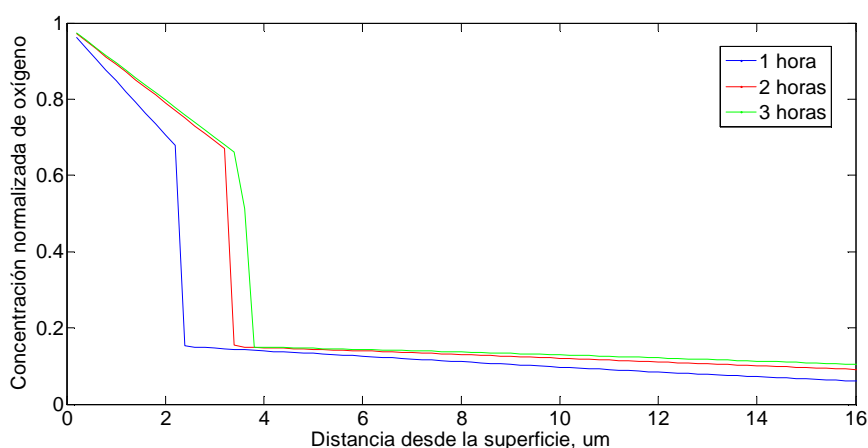


Figura 4.1-1 Representación de la ubicación de la frontera móvil para distintos tiempos del SiC/Ti-15-3 a temperatura de 700°C

La Figura 4.1-2 muestra la ralentización de la velocidad de avance de corrosión a distintas temperaturas. Como era de esperar al aumentar la temperatura se produce un incremento de la velocidad de oxidación. Se han incluido los datos experimentales obtenidos por Lagoudas et al. [1995] para validar la efectividad del modelo.

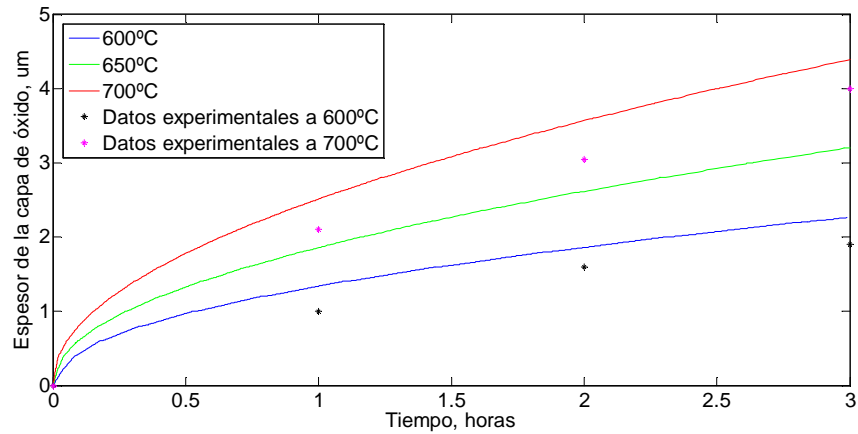


Figura 4.1-2 Representación de la ubicación de la frontera móvil frente al tiempo a distintas temperaturas del SiC/Ti-15-3

Otro autores como Ariel [2003] estiman la difusividad del oxígeno en titanio de 99.9% de pureza, D_{O_2} , utilizando los siguientes parámetros de la ecuación de Arrhenius: $A_{O_2} = 17000 \mu m^2/s$, y $E_{a2} = 193000 J/mol$. Hemos utilizado estos parámetros para modelizar la oxidación del titanio 99.9% de pureza, manteniendo los valores de difusividad en el óxido del cálculo anterior. La Figura 4.1-3 muestra los resultados obtenidos para este nuevo valor.

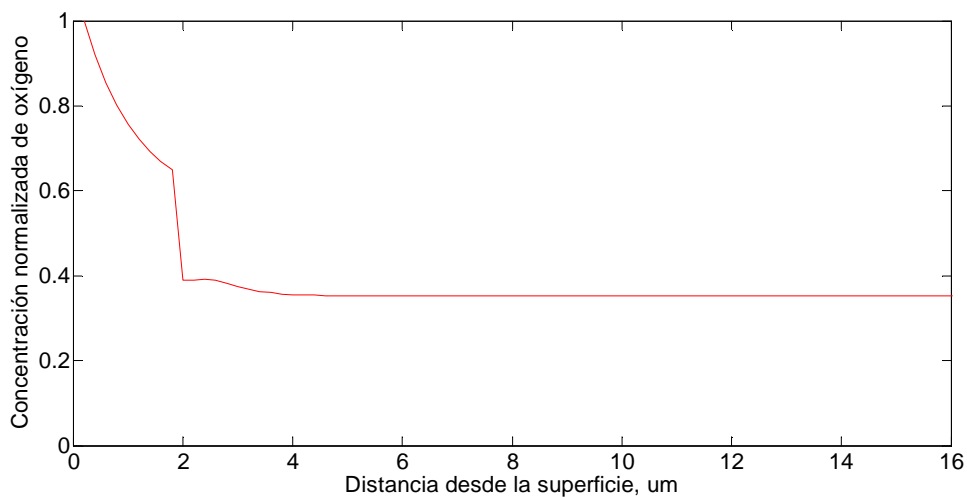


Figura 4.1-3 Representación de la ubicación de la frontera móvil a 20 horas del Ti 99.9% a temperatura de 700°C

Si se comparan las Figuras 4.1-1 y 4.1-3 se puede observar que la matriz de SiC/Ti 15-3 se oxida a una velocidad mayor que el titanio 99.9%. La explicación es la mayor difusividad del oxígeno del primer material. Como se puede observar, el segundo material tarda casi 20 horas más en alcanzar un espesor de óxido de 2 μm .

En la Figura 4.1-4, podemos observar como el avance de la frontera de oxidación para una temperatura dada se detiene cuando alcanza una posición determinada, espesor determinado de óxido. Después de un intervalo de tiempo se reinicia el avance. Este intervalo es mayor cuanto mayor es la temperatura en que se produce la corrosión. Esta Figura muestra un comportamiento radicalmente distinto al de la matriz de SiC/Ti-15-3, Figura 4.1-2. La explicación de este comportamiento tan distinto es debida a un valor de la difusividad en el titanio menor en tres órdenes de magnitud que la de la matriz de SiC/Ti-15-3.

Estos resultados confirman lo establecido para aleaciones de titanio por ASTM B861-10 y la Asociación de Investigación de la rama Metalmecánica de Valencia (AIMME) [2009]. Sus estudios establecen que las mejores aleaciones son las que contienen paladio y el titanio comercialmente puro, 99.9%.

En la Figura 4.1-4 se puede observar, como en la Figura 4.1-2, la ralentización de la velocidad de avance de la frontera de oxidación, tras las sucesivas pasivaciones. Igualmente, a mayor temperatura mayor es la velocidad de oxidación.

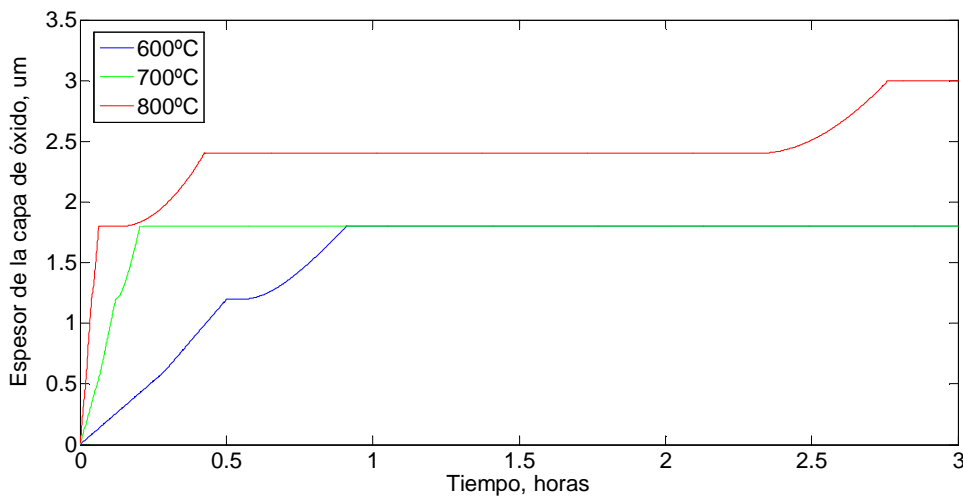


Figura 4.1-4 Representación de la ubicación de la frontera móvil frente al tiempo a distintas temperaturas para el Ti 99.9%

La resolución de los problemas de oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica necesita tiempos de cálculo relativamente altos, alrededor de 20 minutos, debido a la dificultad de ajustar la frontera móvil.

Este trabajo ha dado lugar a la publicación de dos comunicaciones en congresos. La primera, "Oxygen diffusion problems with moving oxidation fronts. Numerical simulation by electric analogy and the code PSpice", en el Congreso Internacional de Ingeniería

Química (International Congress of Chemical Engineering) celebrado en Sevilla en junio de 2012. La segunda, "Numerical Simulation of Oxygen Diffusion Problems with Moving Oxidation Fronts by Network Method", en el 4º Congreso Internacional en Ingeniería Química y Materiales Avanzados (4th International Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials) celebrado en forma de foro virtual en noviembre de 2012.

4.2 APLICACIÓN A LA OXIDACIÓN DEL MONÓXIDO DE CARBONO SOBRE PLATINO

Collins et al. [1987] utilizan como valor de la constante cinética adimensionalizada para la especie monóxido de carbono, $D_1 = 0.01$, para el oxígeno, $D_2 = 0.0005$, para la reacción sobre la superficie de platino, $\mu_{ox} = 5$, y para la reacción de formación del dióxido de carbono, $\varepsilon^{ox} = 0.0001$. La presión parcial del monóxido de carbono, P_1 , es 101.324 Pa. Las constantes adimensionales de las ecuaciones 2.3-55 y 2.3-56, A_1 y A_2 , son $0.002475 \cdot P_1$ y 3, respectivamente. Las condiciones iniciales para la cobertura fraccional superficial del monóxido de carbono es $\theta_1 = 0.9$, del oxígeno, $\theta_2 = 0.03$ y para la densidad adimensional de la superficie activada, y , 0.24.

Los resultados obtenidos para estas condiciones en función del tiempo se muestran en la Figura 4.2-1. Como observación más inmediata podemos indicar la oscilación periódica en la cobertura fraccional superficial del monóxido de carbono y el oxígeno, y la densidad adimensional de la superficie activada. La coincidencia con los resultados de Collins et al. [1987] permite verificar el modelo. Estas oscilaciones de la velocidad de formación del CO_2 durante la oxidación del monóxido de carbono sobre platino a presión atmosférica ya se midieron en 1972, Beusch et al. [1972]. También se han observado en una amplia variedad de reacciones de oxidación binarias sobre una serie de catalizadores de metales de transición, Jaeger et al. [1981], Turner et al. [1981], Lintz y Weisker [1985], Lobban y Luss [1989] y Tsai et al. [1991].

El parámetro más importante en este tipo de reacciones es la presión parcial del monóxido de carbono, P_1 .

En las Figuras 4.2-2 a 4.2-4 se representa el rango de valores de las coberturas fraccionales del monóxido de carbono y del oxígeno, y la densidad adimensional de la superficie activada en función de la presión parcial del monóxido de carbono transcurrido un tiempo elevado. En cada una de estas figuras se pueden distinguir tres zonas.

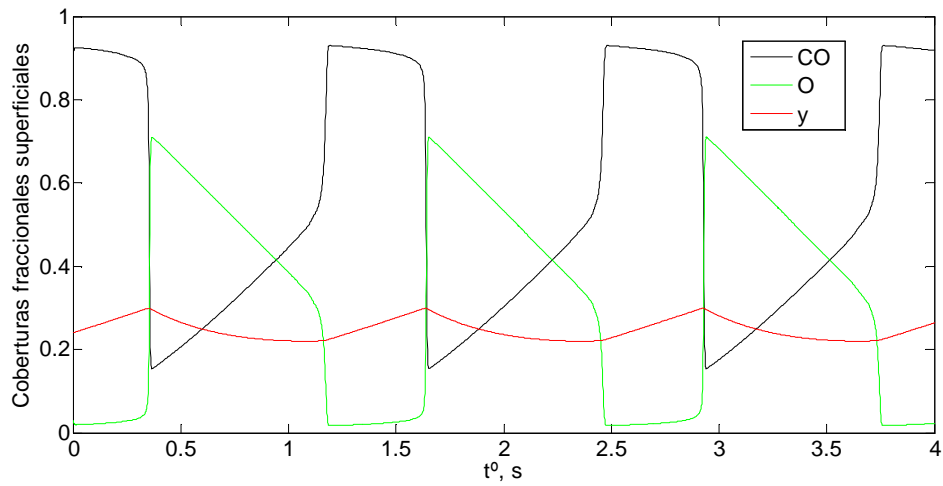


Figura 4.2-1 Representación temporal de las coberturas fraccionales superficiales a $P_1=101.324$ Pa

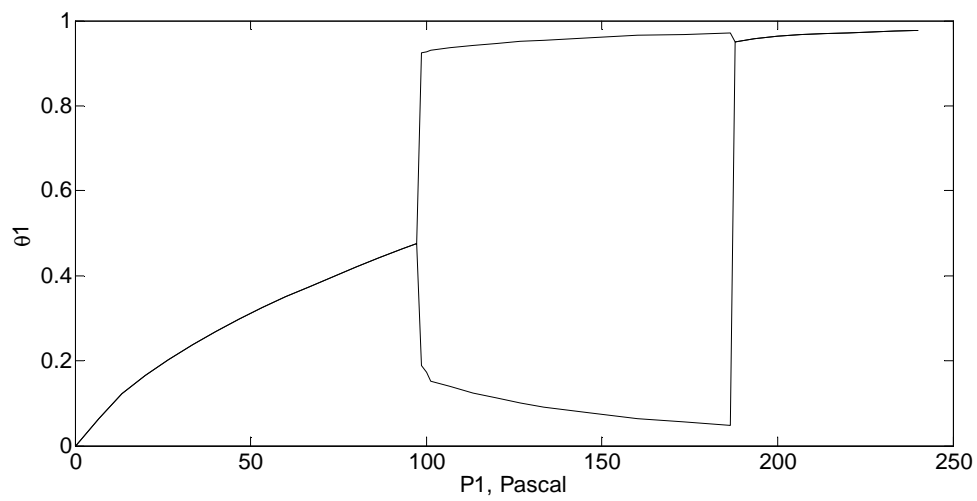


Figura 4.2-2 Relación entre la cobertura fraccional superficial del monóxido de carbono frente a la presión parcial del monóxido de carbono

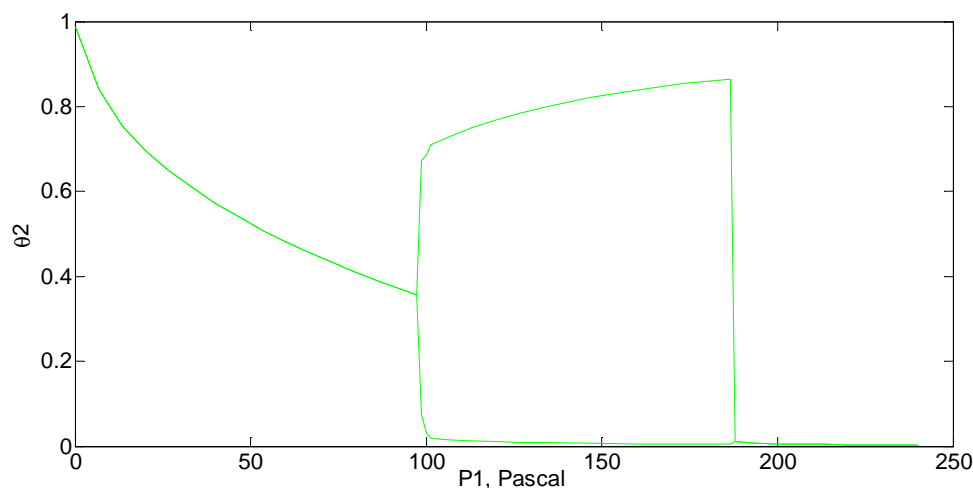


Figura 4.2-3 Relación entre la cobertura fraccional superficial del oxígeno frente a la presión parcial del monóxido de carbono

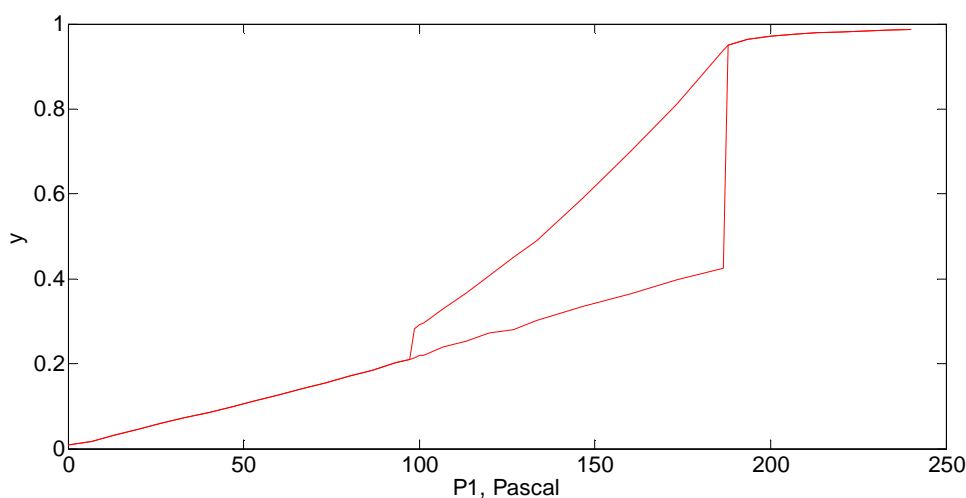


Figura 4.2-4 Relación entre la densidad adimensional de la superficie activada frente a la presión parcial del monóxido de carbono

La primera zona, por debajo de 99.992 Pa, representa la existencia de un estado estacionario. Según la Figura 4.2-2, el valor de la cobertura fraccional superficial del monóxido de carbono es mayor cuanto mayor es su presión parcial, al contrario que la cobertura fraccional del oxígeno, Figura 4.2-3. Lógicamente, al aumentar la presión parcial del monóxido de carbono, es decir, el número de moléculas, dicha sustancia ocupa mayor superficie de platino reduciendo la capacidad efectiva del oxígeno para ocupar dicha superficie. Este razonamiento explica que la densidad adimensional de la

superficie activada también sea mayor cuanto mayor es la presión parcial del monóxido de carbono, Figura 4.2-4.

En las Figuras 4.2-5 se muestra la relación temporal entre las coberturas fraccionales y la densidad adimensional de la superficie activada para una presión parcial del monóxido de carbono de 39.997 Pa.

Para presiones parciales superiores a 186.651 Pa aparece la tercera zona. Igual que en la zona mencionada, aparece un estado estacionario, como puede apreciarse en la Figura 4.2-6, que muestra la relación temporal entre las coberturas fraccionales y la densidad adimensional de la superficie activada para las presiones parciales del monóxido de carbono de 213.315 Pa.

Las mismas tendencias apuntadas para la primera zona se encuentran en esta tercera zona, aunque más atenuadas. La explicación de este comportamiento es la misma. En cuanto a la atenuación, hay que tener en cuenta que estamos próximos a los valores límites, 0 para la cobertura fraccional superficial del oxígeno, y 1 para la cobertura fraccional superficial del monóxido de carbono y la densidad adimensional de la superficie activada.

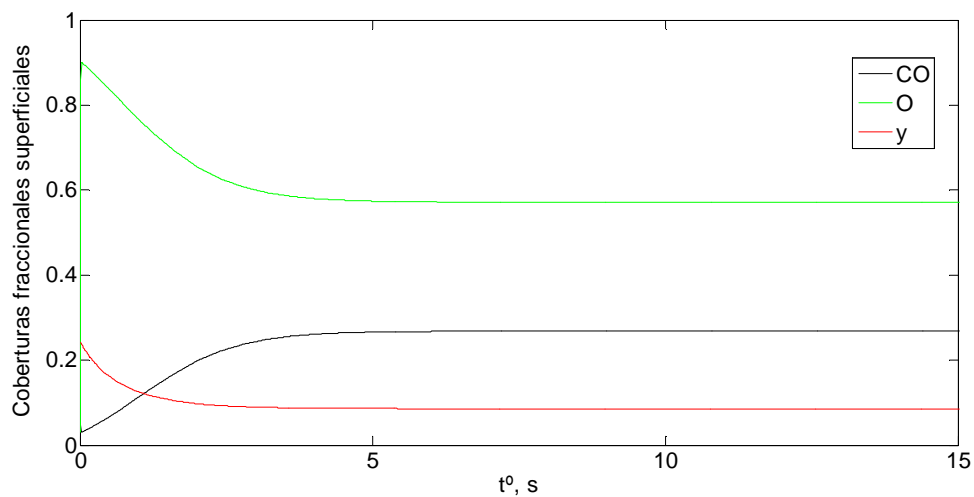


Figura 4.2-5 Representación temporal de las coberturas fraccionales superficiales a $P_1 = 39.997$ Pa

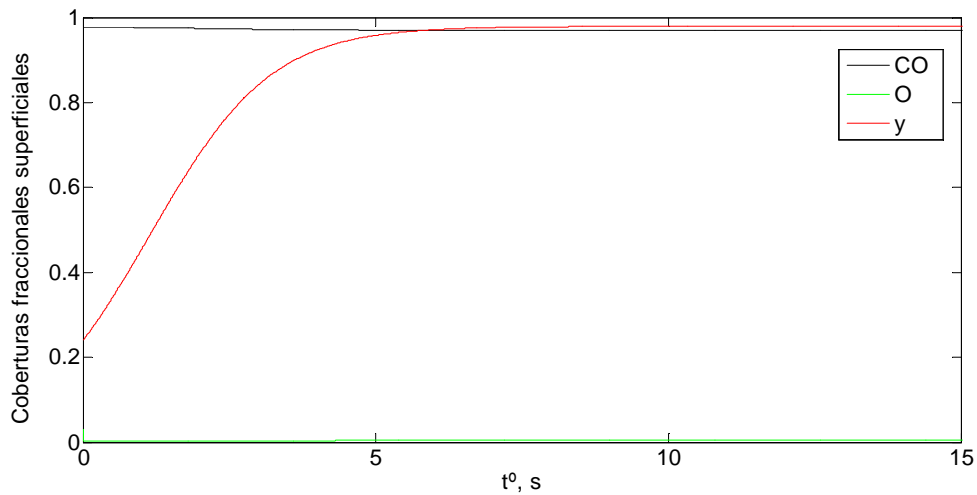


Figura 4.2-6 Representación temporal de las coberturas fraccionales superficiales a $P_1 = 213.315$ Pa

Para el intervalo de presión parcial del monóxido de carbono de 99.992 a 186.651 Pa, el sistema oscila. Es interesante estudiar el comportamiento del sistema en las zonas de transición entre la región estacionaria y la oscilatoria.

La Figura 4.2-7 muestra la evolución de las coberturas fraccionales y la densidad adimensional de la superficie activada para la presión que define la primera transición entre zonas, $P_1=99.992$ Pa. Esta figura muestra el comportamiento caótico del sistema estudiado.

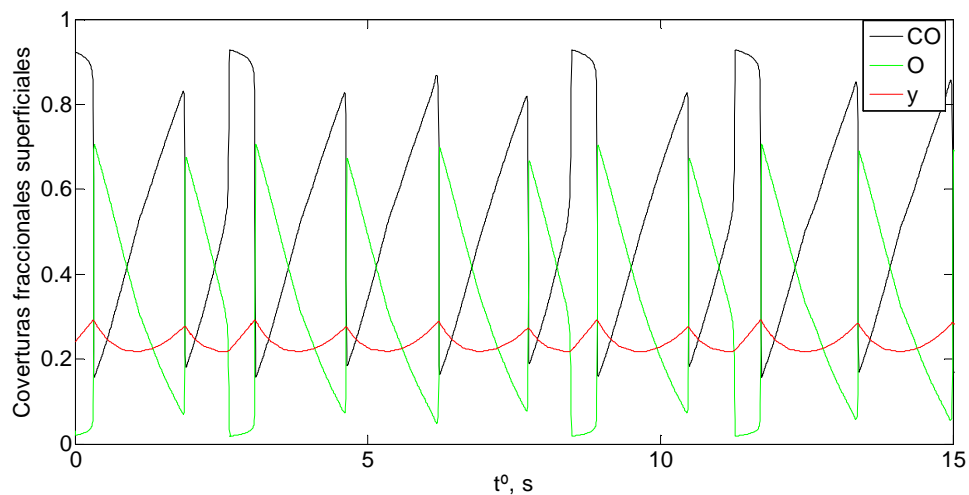


Figura 4.2-7 Representación temporal de las coberturas fraccionales superficiales a $P_1 = 99.992$ Pa

Las Figuras 4.2-8 y 4.2-9 muestran el espacio fases entre variables para presiones parciales del monóxido de carbono de 101.324 Pa y 99.992 Pa, respectivamente. En la Figura 4.2-8 se puede apreciar la existencia de un atractor que se origina dentro del comportamiento periódico. En la Figura 4.2-9 se puede apreciar la existencia de una variedad espacial que origina un comportamiento caótico.

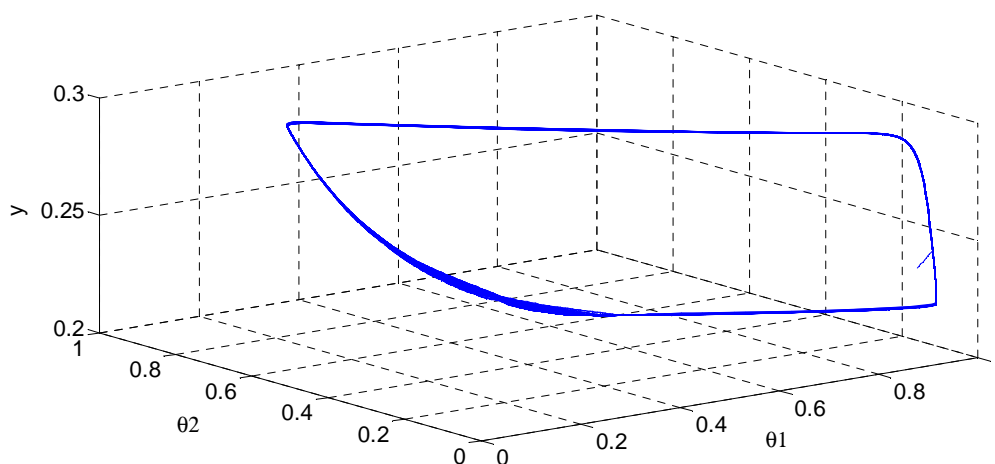


Figura 4.2-8 Representación del espacio de variables para $P_1=101.324$ Pa

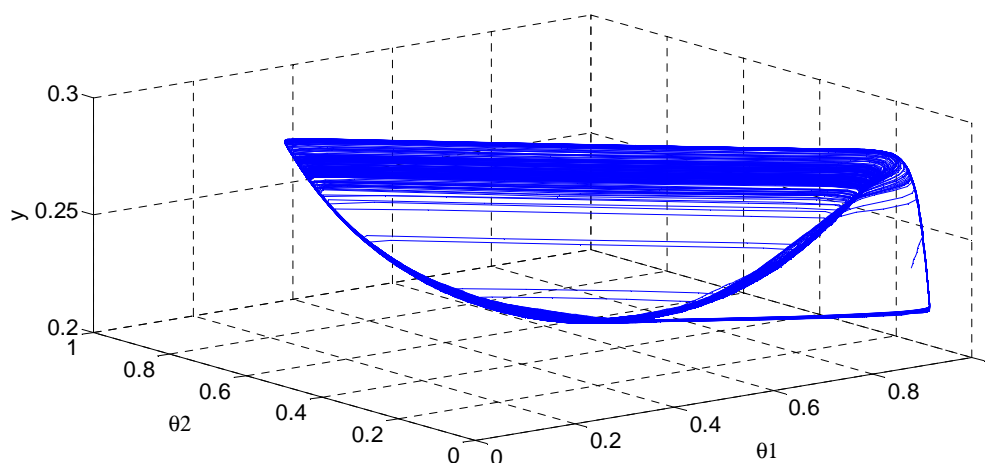


Figura 4.2-9 Representación del espacio de variables para $P_1=99.992$ Pa

Para apreciar mejor el comportamiento caótico de la Figura 4.2-7 frente al periódico de la Figura 4.2-1 se ha representado en la Figura 4.2-10 el plano de variables, en las

Figuras 4.2-11 y 4.2-12 el plano de fases para las variables θ_1 e y , y en la Figura 4.2-13 el mapa logístico para ambos valores de la presión parcial del monóxido de carbono.

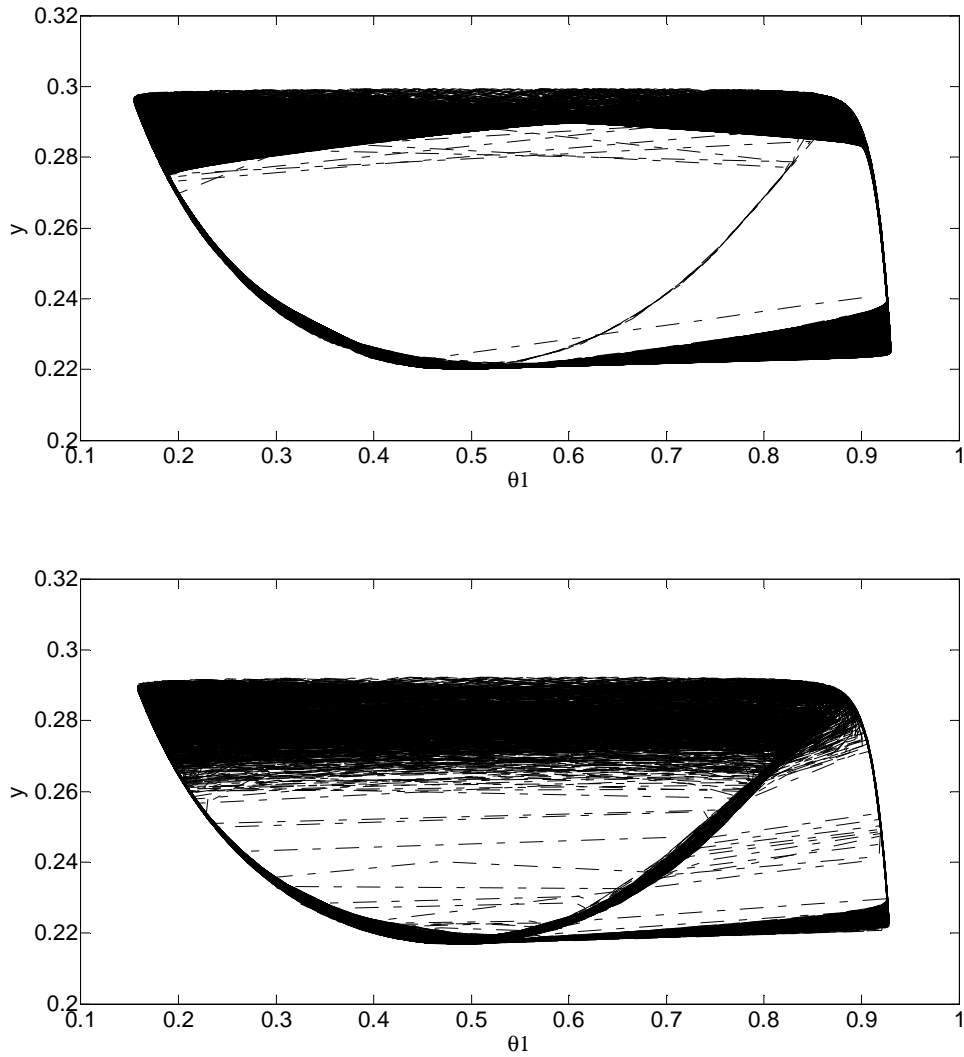


Figura 4.2-10 Representación del plano de variables para $P_1=101.324$ y 99.992 Pa

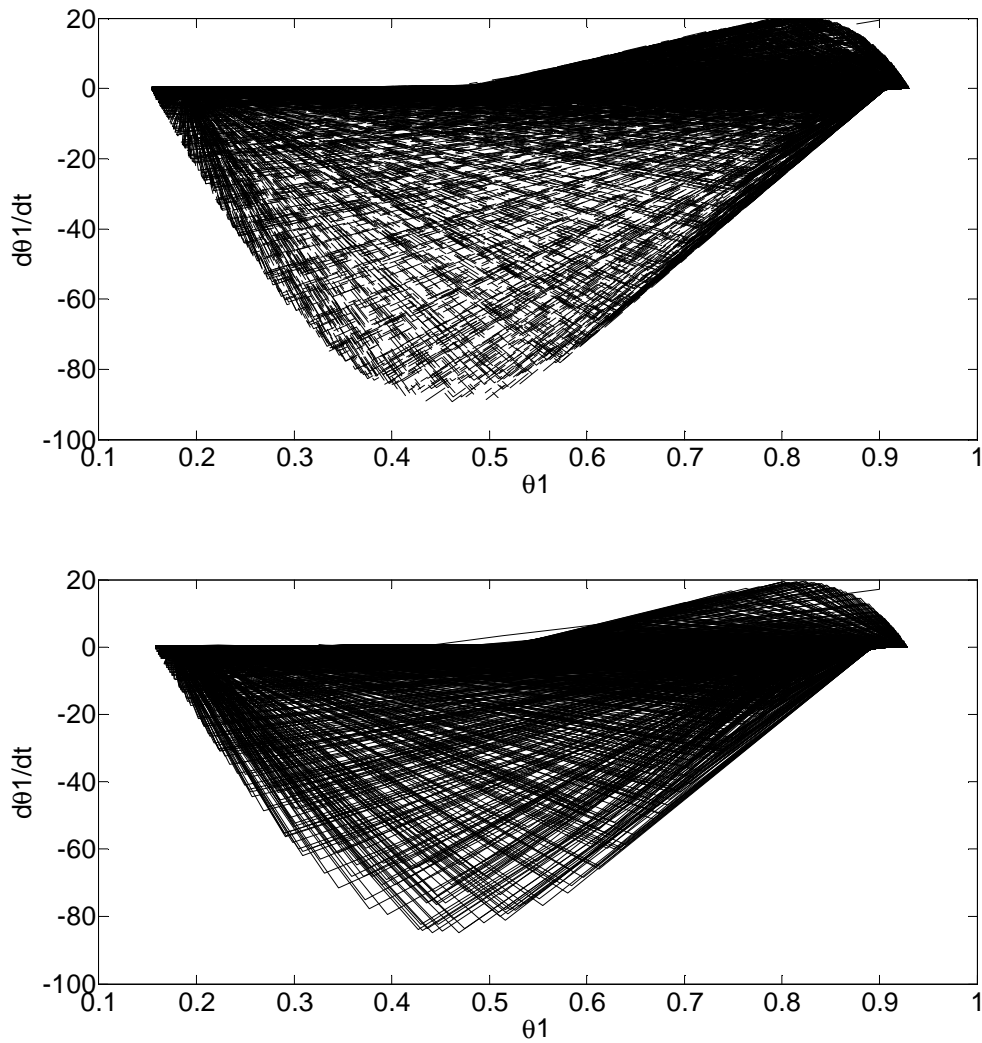


Figura 4.2-11 Representación del plano de fases de la variable θ_1 para $P_1=101.324$ y 99.992 Pa

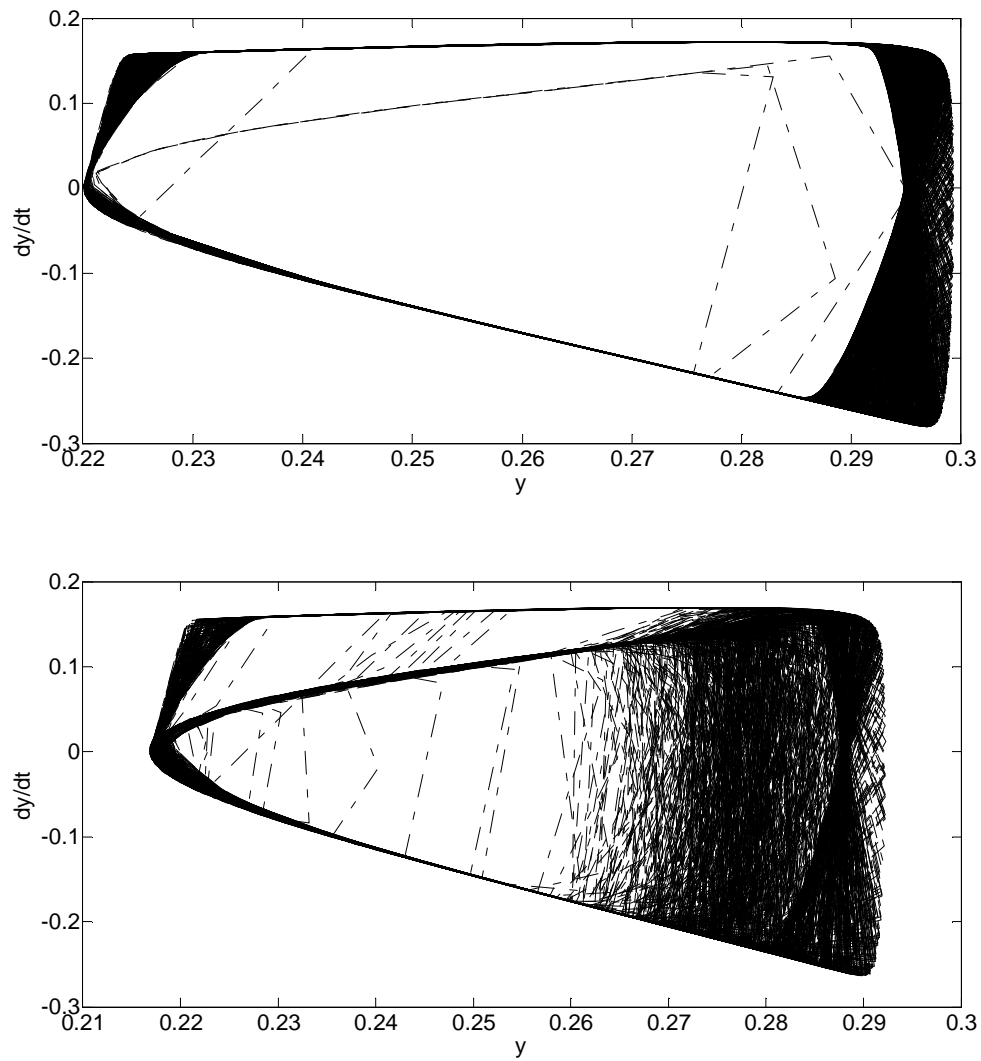


Figura 4.2-12 Representación del plano de fases de la variable y para $P_1=101.324$ y 99.992 Pa

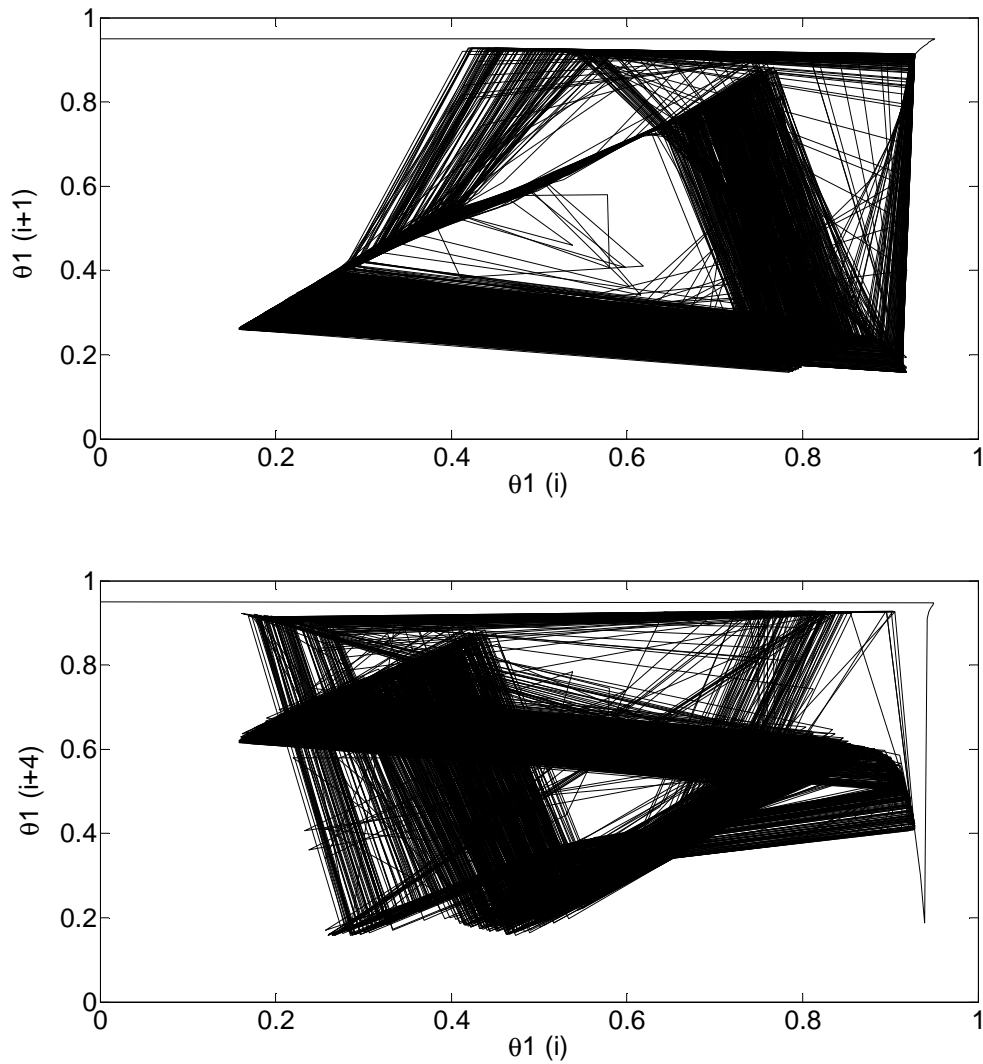


Figura 4.2-13 Representación del mapa logístico de la variable θ_1 para $P_1=99.992$ Pa y 1000s

La Figura 4.2-14 muestra la evolución de las coberturas fraccionales y la densidad adimensional de la superficie activada para la presión que define la segunda transición entre zonas, $P_1=186.651$ Pa. Esta figura muestra al inicio un sistema caótico que tiende a un valor estacionario.

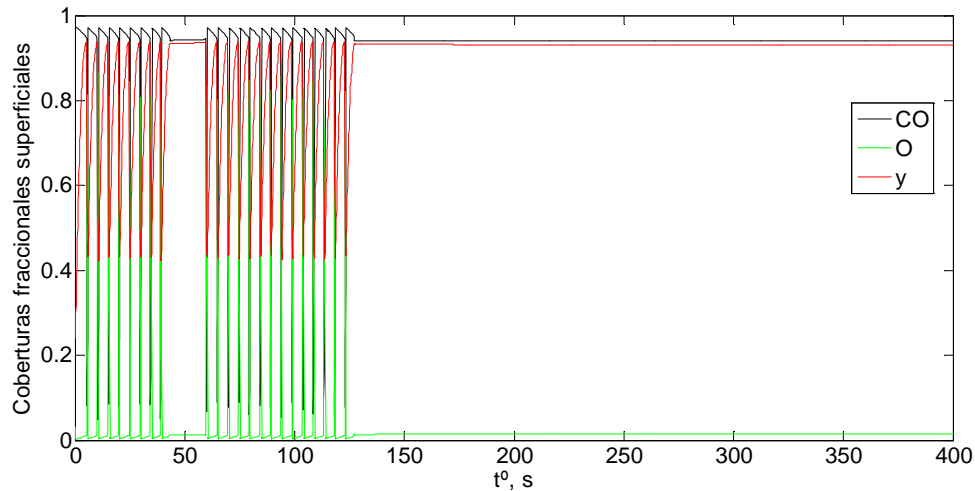


Figura 4.2-14 Representación temporal de las coberturas fraccionales superficiales a $P_1=186.651$ Pa

En la Figura 4.2-15 se ha representado la evolución de las coberturas fraccionales superficiales y la densidad adimensional superficial para valores de presión parcial del monóxido de carbono pertenecientes a la segunda zona, donde se observa periodicidad. El periodo de la señal aumenta con el valor de la presión parcial.

A partir de ahora se va a analizar el efecto de las condiciones iniciales sobre el comportamiento del sistema. Las condiciones iniciales para la cobertura fraccional superficial del monóxido de carbono, θ_1 , puede variar desde 0 a 1, la del oxígeno, θ_2 , desde 0 a 0.79 y la densidad adimensional de la superficie activada, y , desde un valor mayor que cero a 1. Esta última variable no puede tomar valor nulo ya que no existiría proceso de catálisis.

La Figura 4.2-16 muestra el resultado de considerar unas condiciones iniciales diferentes a las utilizadas para obtener la Figura 4.2-1. Se observa como las variables, tras alcanzar el primer máximo, tienden a oscilar periódicamente con las mismas amplitudes que para las condiciones iniciales de la Figura 4.2-1. Igualmente el periodo coincide.

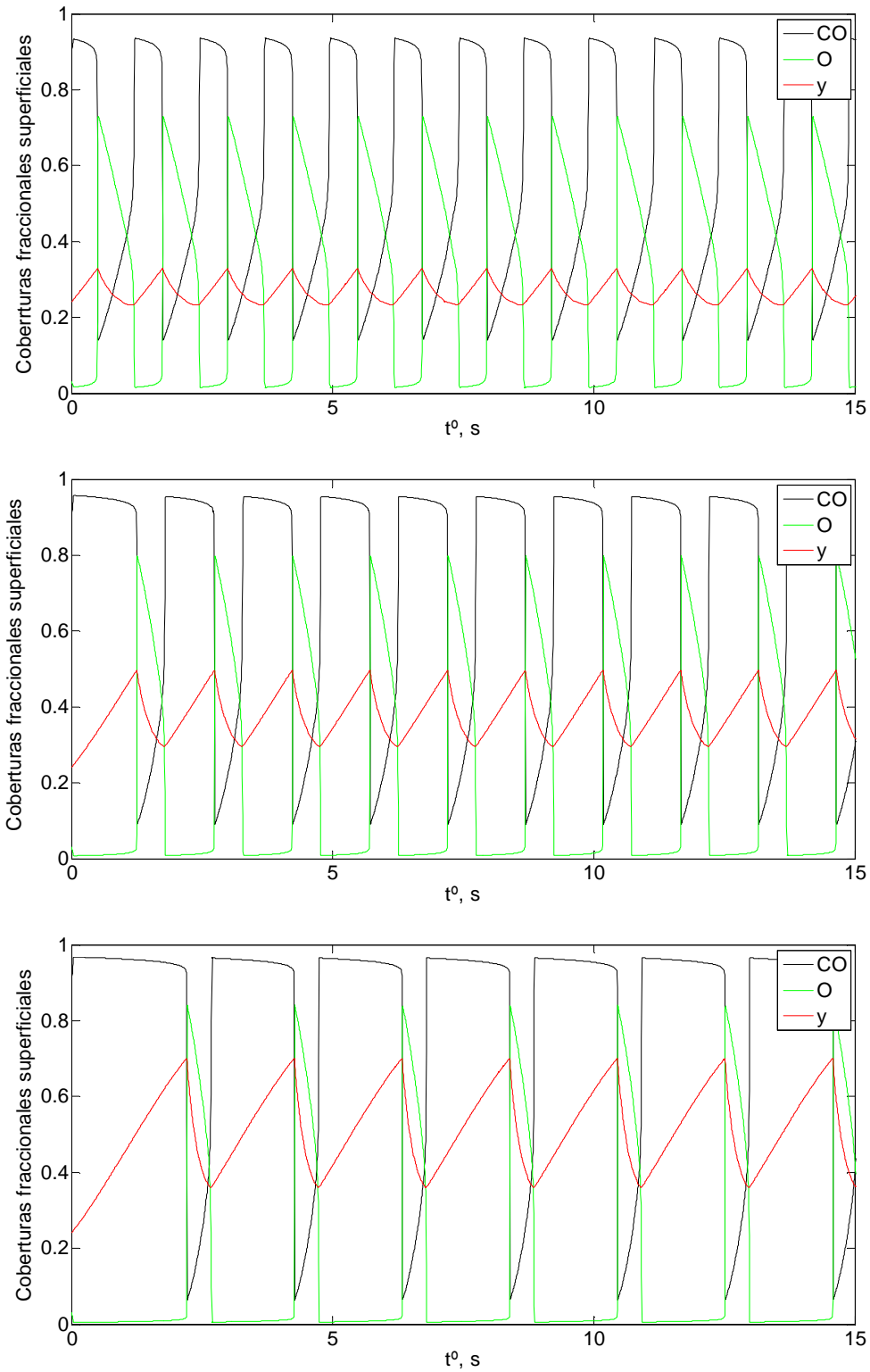


Figura 4.2-15 Representación temporal de las coberturas fraccionales superficiales a $P_1 = 106.656, 133.32$ y 159.984 Pa

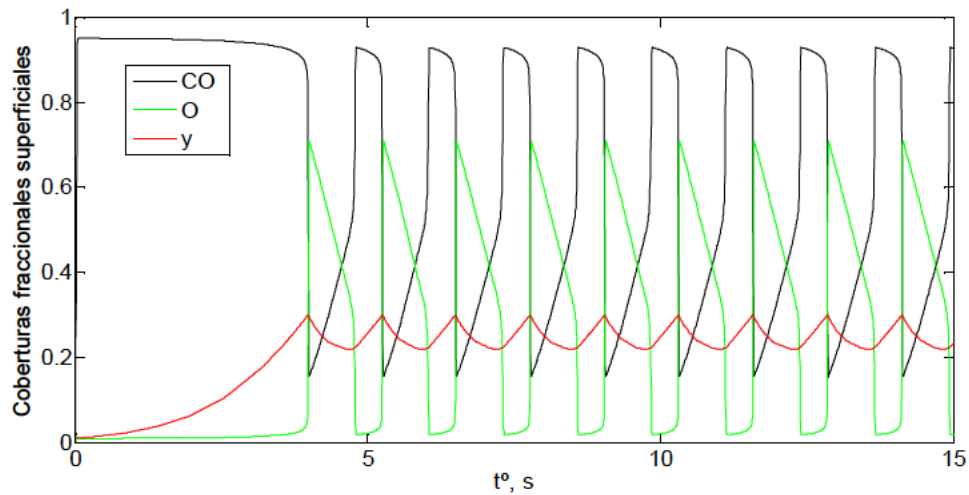


Figura 4.2-16 Representación temporal de las coberturas fraccionales superficiales para las condiciones iniciales $\theta_1=0$, $\theta_2=0$ y $y=0.01$ a $P_1=101.324$ Pa

Una forma alternativa de analizar el comportamiento del sistema es utilizar coberturas fraccional convencionales o la velocidad de reacción adimensional. La Figura 4.2-17 muestra la evolución de la cobertura fraccional convencional del monóxido de carbono, $\theta_1^*=n_1^s/X_T$, variable utilizada en estudio clásicos.

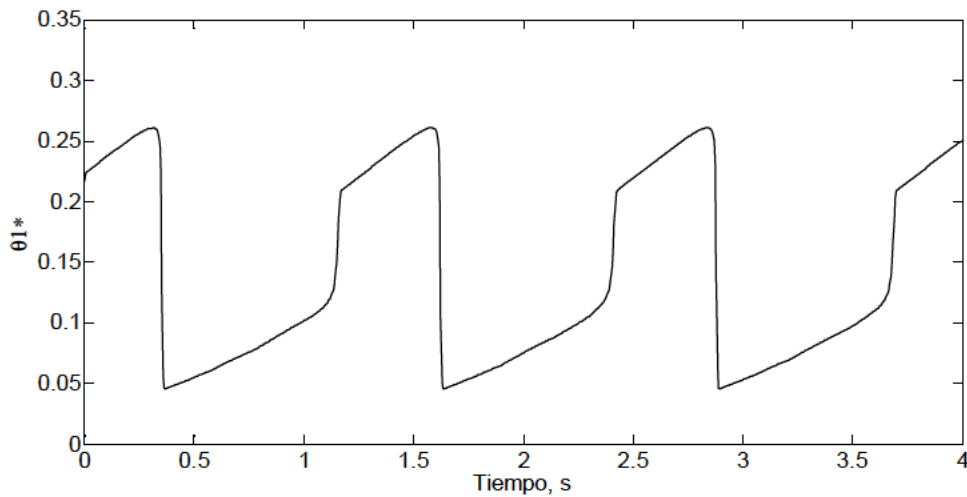


Figura 4.2-17 Representación temporal de la cobertura fraccional superficial convencional a $P_1=101.324$ Pa

La Figura 4.2-18 muestra las oscilaciones en la velocidad de reacción adimensional. La transición entre velocidades de reacción baja y alta está acompañada de breves repuntes. Esta transición ocurre cuando la densidad adimensional de las zonas

activadas está en un máximo. Después de esta ignición, el sistema permanece en un estado de reacción alto, donde la superficie está principalmente cubierta por oxígeno. Durante este estado disminuye la densidad adimensional de las zonas activadas. Cuando la densidad adimensional de estas zonas alcanza un valor mínimo, la velocidad de reacción cae de forma abrupta hasta un valor mínimo, siendo cubiertas (las zonas) con monóxido de carbono. Como muestra la misma figura, durante el intervalo de velocidad de reacción baja, la densidad adimensional de las zonas activadas se incrementa hasta que la ignición se vuelve a producir y el ciclo se repite. Estas oscilaciones mostradas por el modelo fueron observadas experimentalmente, Burrows et al. [1985 y 1987] y Burrows [1986].

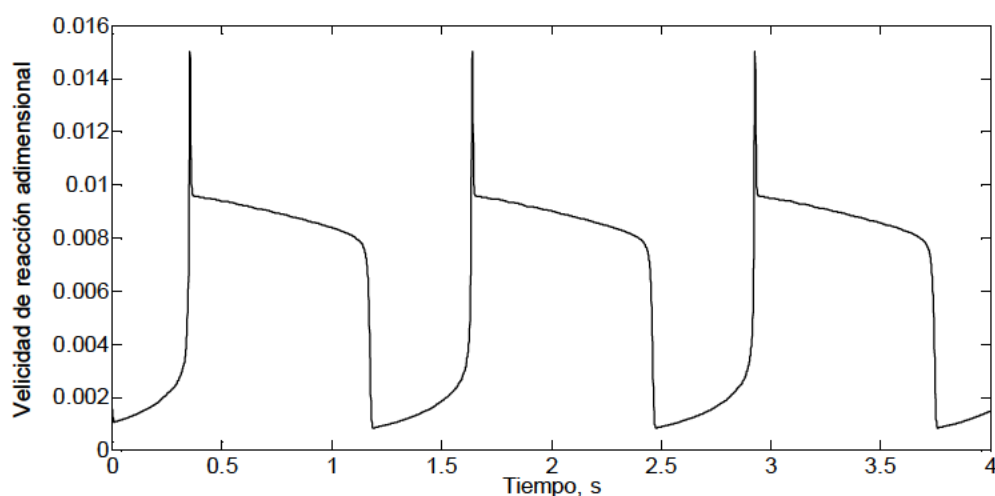


Figura 4.2-18 Representación temporal de la velocidad de reacción adimensional a $P_1=101.324$ Pa

La resolución de los problemas de oxidación del monóxido de carbono sobre platino necesita tiempos de cálculo relativamente cortos (algunos segundos) porque se ajusta rápida y continuamente el paso de tiempo interno necesario para la convergencia.

4.3 APLICACIÓN A LA OXIDACIÓN ACUOSA DEL HIERRO EN MEDIO ÁCIDO

Las Tablas 4.3-1 a 4.3-3 muestran los valores de los parámetros utilizados por Nesic et al. [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003] y Nordsveen et al. [2003] en el cálculo de la densidad de corriente para las especies H_2CO_3 , especie 2, HCO_3^- , especie 3, H^+ , especie 5, y Fe^{2+} , especie 6.

Tabla 4.3-1 Parámetros electroquímicos para la reacción de reducción del catión hidrógeno con $T_{Ref} = 25^{\circ}\text{C}$, Kun-Lin [2004] y Nesic et al. [2001]

a_1	a_2	a_3	C_{H^+Ref} (M)	j_{oRef} (A/m ²)	E_e (V)	b (V)
0.5	0	0	10^{-4}	0.05	$(-2.3RT/F)\text{pH}$	$2.3RT/2F$

Tabla 4.3-2 Parámetros electroquímicos para la reacción de reducción del ácido carbónico con $T_{Ref} = 20^{\circ}\text{C}$, Kun-Lin [2004] y Nesic et al. [2001]

a_1	a_2	a_3	C_{H^+Ref} (M)	$C_{H_2CO_3Ref}$ (M)	j_{oRef} (A/m ²)	E_e (V)	b (V)
-0.5	0	1	10^{-5}	10^{-4}	0.06	$(-2.3RT/F)\text{pH}$	$2.3RT/2F$

Tabla 4.3-3 Parámetros electroquímicos para la reacción de oxidación del hierro con $T_{Ref} = 25^{\circ}\text{C}$, Kun-Lin [2004] y Nesic et al. [2001]

a_1	a_2	a_3	C_{H^+Ref} (M)	C_{CO_2Ref} (M)	j_{oRef} (A/m ²)	E_e (V)	b (V)
1, $P_{CO_2} < 1\text{bar}$ 0, $P_{CO_2} = 1\text{bar}$	2, $\text{pH} < 4$ 1, $4 < \text{pH} < 5$ 0, $\text{pH} > 5$	0	10^{-4}	0.0366	1	-0.488	0.03, $\text{pH} < 4$ 0.08, $4 < \text{pH} < 5$ 0.12, $\text{pH} > 5$

La Tabla 4.3-4 recoge los coeficientes de ajuste de las constantes de velocidad de reacción directa, ecuación 2.3-2, para las reacciones 2.3-73, 2.3-75 y 2.3-76. La constante de velocidad de reacción inversa para la disociación del agua, ecuación 2.3-74, tiene como coeficientes de ajuste de la ecuación 2.3-2, a_1 , 0.1274, y a_2 , 10.

Las Tablas 4.3-5 y 4.3-6 recogen los coeficientes de ajuste de las constantes de equilibrio, ecuación 2.3-3, para las reacciones 2.3-72 a 2.3-76 y 2.3-82.

Tabla 4.3-4 Coeficientes de ajuste de las constantes de velocidad de la reacción directa de las reacciones químicas

Coeficientes	Formación del ácido carbónico	Formación del ión bicarbonato	Formación del ión carbonato
a_1 (s ⁻¹)	1	1	1
a_2	329.85	-46.72	9
a_3	0	0.3903	0
a_4	0	$-9.422 \cdot 10^{-4}$	0
a_5	0	$7.91 \cdot 10^{-7}$	0
a_6	-110541	0	0
a_7	17265.4	0	0

Tabla 4.3-5 Coeficientes de ajuste de las constantes de las constantes de equilibrio de las reacciones químicas

Reacción	Disolución del dióxido de carbono	Formación del ácido carbónico	Disociación del agua
Unidades	M/bar	adimensional	M^2
a_1	$6.9143 \cdot 10^{-2}$	$3.8760 \cdot 10^{-1}$	$-2.9387 \cdot 10^1$
a_2	2.0302	-3	$7.3755 \cdot 10^{-2}$
a_3	$-2.3508 \cdot 10^{-2}$	0	$-7.4788 \cdot 10^{-5}$
a_4	$2.6114 \cdot 10^{-5}$	0	0
a_5	0	0	0
a_6	0	0	0
a_7	0	0	0
a_8	0	0	0
a_9	$-7.5000 \cdot 10^{-2}$	0	0
a_{10}	0	0	0

Tabla 4.3-6 Coeficientes de ajuste de las constantes de equilibrio de las reacciones químicas

Reacción	Formación del ión bicarbonato	Formación del ión carbonato	Precipitación del carbonato de hierro
Unidades	M	M	M^2
a_1	$2.5800 \cdot 10^{-3}$	1	1
a_2	-8.9427	$-1.5705 \cdot 10^1$	$-5.9350 \cdot 10^1$
a_3	$1.697 \cdot 10^{-2}$	$3.0950 \cdot 10^{-2}$	$-4.1380 \cdot 10^{-2}$
a_4	$-2.7600 \cdot 10^{-5}$	$-4.3120 \cdot 10^{-5}$	0
a_5	0	0	0
a_6	0	0	$2.4572 \cdot 10^1$
a_7	0	0	-2.1963
a_8	$4.4530 \cdot 10^{-4}$	$3.8060 \cdot 10^{-4}$	0
a_9	$-1.1800 \cdot 10^{-1}$	$-3.466 \cdot 10^{-1}$	$-6.5700 \cdot 10^{-1}$
a_{10}	$4.7720 \cdot 10^{-1}$	1.1660	2.5180

Los coeficientes de ajuste de la constante de porosidad de la película de corrosión, ecuación 2.3-86, son: $a_1 = -0.06$, $a_2 = 580$, $a_3 = 15.592$, $a_4 = -0.045$, y $a_5 = -1.5$. La distancia desde la superficie del acero a la capa límite, δ_r , se considera nula, Nesic et al. [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003] y Nordsveen et al. [2003]. Los coeficientes de difusión molecular se definen en la Tabla 4.3-7.

Tabla 4.3-7 Coeficientes de difusión molecular a 20°C, Newman [1991], Perry y Green [1984] y Kvarekvål [1997]

Especies	Coeficientes de difusión molecular (m ² /s)
CO ₂	1.9600·10 ⁻⁹
H ₂ CO ₃	2.0000·10 ⁻⁹
HCO ₃ ⁻	1.1050·10 ⁻⁹
CO ₃ ²⁻	9.2000·10 ⁻¹⁰
H ⁺	9.3120·10 ⁻⁹
Fe ²⁺	7.2000·10 ⁻¹⁰

La Figura 4.3-1 muestra la desviación de la concentración de las especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie, como una función de la distancia desde la superficie del acero. Estos resultados son similares a los obtenidos por Nesic et al. [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003] y Nordsveen et al. [2003].

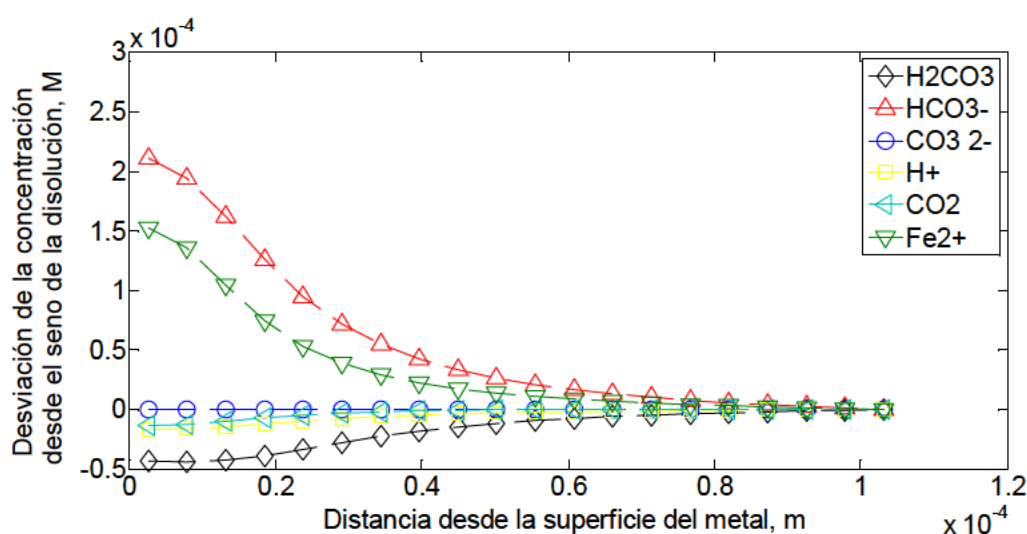


Figura 4.3-1 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde la superficie del acero: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería= 0.1 m, velocidad del flujo = 1 m/s, pH = 6, pCO₂ = 1 bar

Para demostrar la capacidad del modelo, las Figuras 4.3-2 a 4.3-6 representan los resultados para valores de los parámetros diferentes a los usados por Nesic et al. [2001], y Nordsveen et al. [2003]. Así, la Figura 4.3-2 muestra el efecto de reducir el pH; la Figura 4.3-3 muestra el efecto de reducir la presión parcial del dióxido de carbono; la Figura 4.3-4 muestra el efecto de reducir la velocidad del flujo; la Figura

4.3-5 muestra el efecto de reducir el diámetro de la tubería y, por último, la Figura 4.3-6 muestra el efecto de disminuir la temperatura.

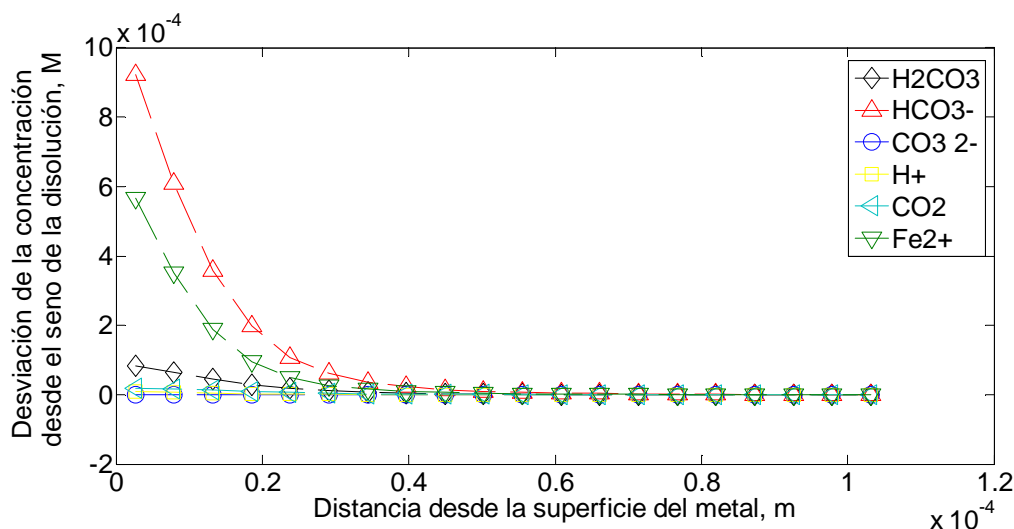


Figura 4.3-2 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde la superficie del acero: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería= 0.1 m, velocidad del flujo = 1 m/s, pH = 5.2, $p\text{CO}_2 = 1$ bar

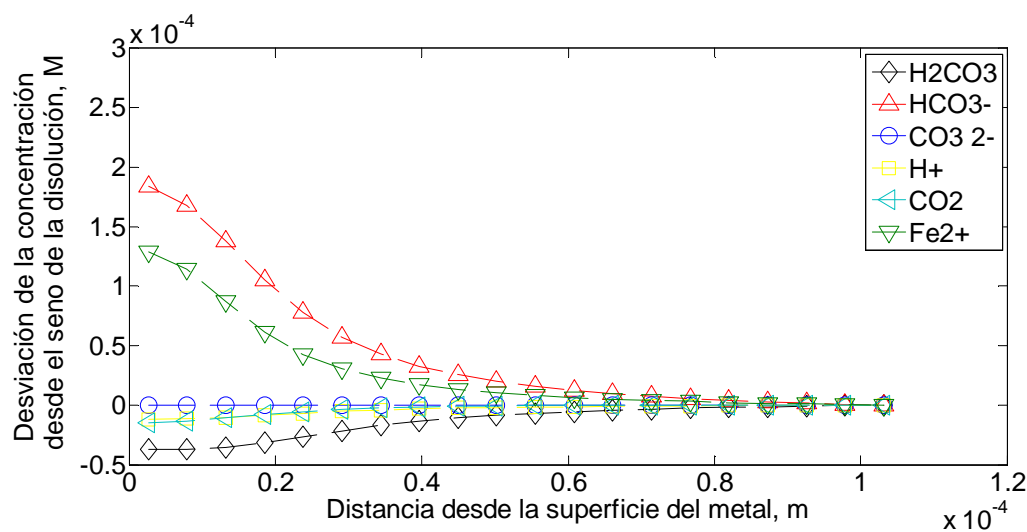


Figura 4.3-3 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde la superficie del acero: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería= 0.1 m, velocidad del flujo = 1 m/s, pH = 6, $p\text{CO}_2 = 0.5$ bar

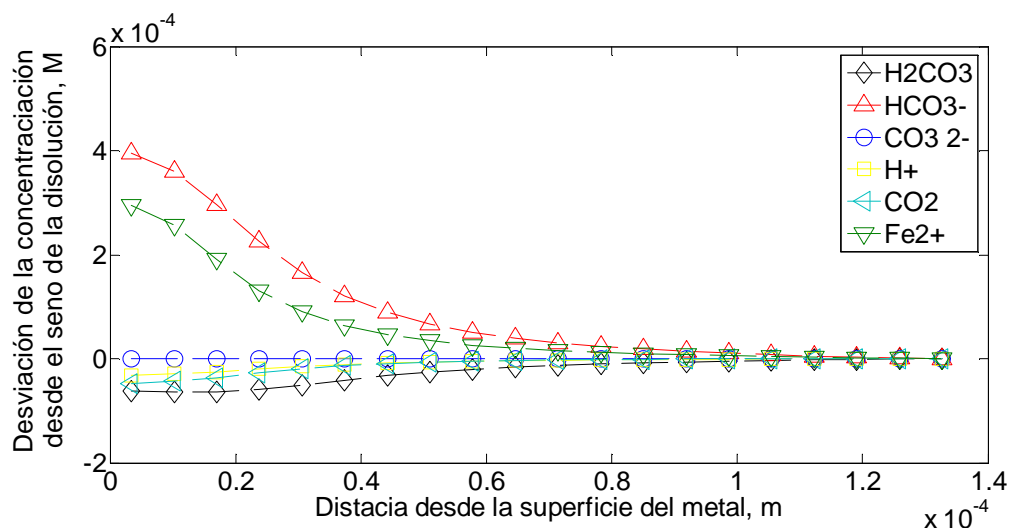


Figura 4.3-4 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde la superficie del acero: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería= 0.1 m, velocidad del flujo = 0.75 m/s, pH = 6, $p\text{CO}_2 = 1$ bar

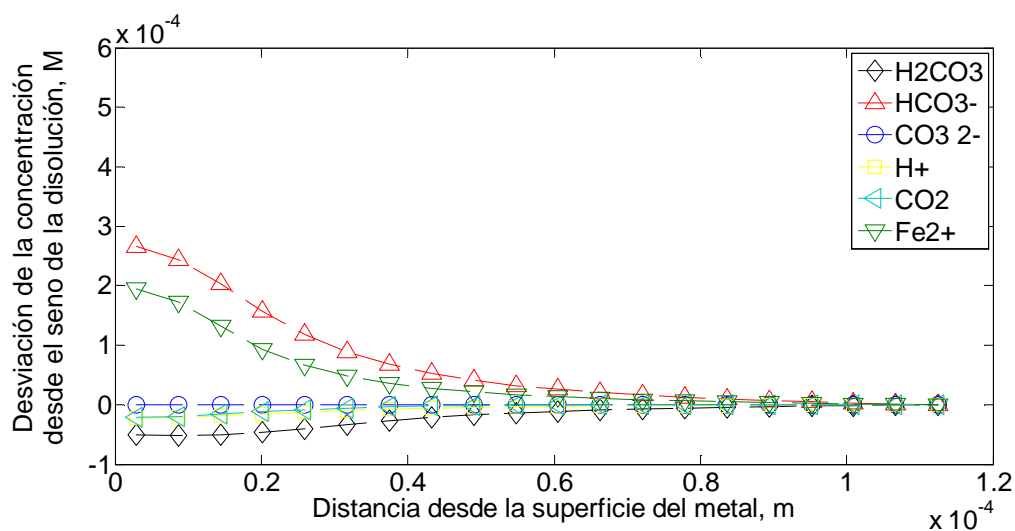


Figura 4.3-5 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde la superficie del acero: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería= 0.2 m, velocidad del flujo = 1 m/s, pH = 6, $p\text{CO}_2 = 1$ bar

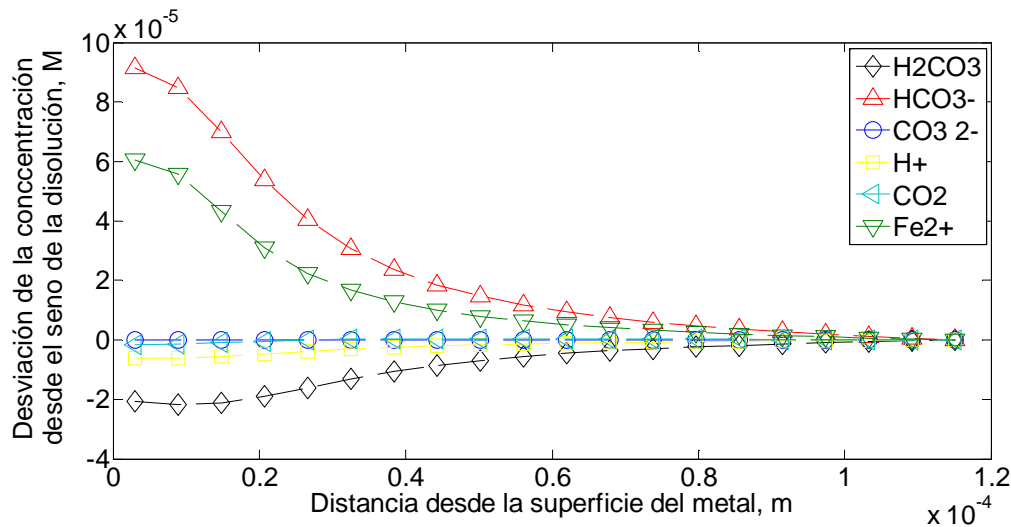


Figura 4.3-6 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde la superficie del acero: temperatura = 15°C, diámetro de la tubería= 0.1 m, velocidad del flujo = 1 m/s, pH = 6, p_{CO_2} = 1 bar

La desviación de la concentración de los iones carbonato para los parámetros estudiados es prácticamente nula.

Puesto que la concentración de iones de hierro está estrechamente relacionada con la velocidad de corrosión, esta variable se va a estudiar por separado.

A continuación vamos a estudiar los siguientes fenómenos:

- i. Influencia del pH y el P_{CO_2} sobre las especies restantes utilizando las Figuras 4.3-1 a 4.3-3. La desviación de la concentración del dióxido de carbono no está influida ni por el pH ni por el P_{CO_2} . La explicación es la escasa influencia de estos parámetros en los coeficientes de velocidad de reacción. El efecto del pH sobre la desviación de la concentración del ácido carbónico muestra la relación evidente entre la concentración de cationes de hidrógeno y la disociación de esta especie. Las variaciones en P_{CO_2} no producen efecto en esta especie debido a la escasa influencia de este parámetro en los coeficientes de velocidad de reacción. La variación del pH produce un fuerte efecto en la desviación de la concentración de iones bicarbonato, siendo consecuente con la estrecha relación entre la concentración de cationes de hidrógeno y la de los iones que resultan de la disociación del ácido carbónico, iones bicarbonato. La variación de P_{CO_2} tiene un efecto débil sobre esta especie, debido a la escasa influencia de este parámetro en los coeficientes de velocidad de reacción. La

relación directa entre el pH y la concentración de cationes hidrógeno hace innecesario comentar el efecto del pH. Al igual que para los iones bicarbonato, la variación de P_{CO_2} tiene un efecto débil sobre la concentración de cationes hidrógeno, debido a la escasa influencia de este parámetro en los coeficientes de velocidad de reacción.

- ii. Influencia de la velocidad de flujo sobre las especies comentadas anteriormente utilizando las Figuras 4.3-1 y 4.3-4. La influencia de la velocidad de flujo en las desviaciones de las concentraciones de ácido carbónico, ion bicarbonato y cationes de hidrógeno es la misma que para el dióxido de carbono. Por tanto, el comentario que se va a realizar para el dióxido de carbono es aplicable a las otras especies. Así, podemos observar que la desviación de la concentración de dióxido de carbono se duplica cuando la velocidad del flujo disminuye a un cuarto de su valor. Para explicar esta diferencia, es necesario distinguir entre la superficie del metal y el interior de las subcapas. En la superficie del metal, aunque los gradientes son independientes del número de Reynolds, la desviación de la concentración de esta especie depende de los valores dentro de la subcapa que, a su vez, dependen del número del Reynolds.
- iii. Influencia del diámetro de la tubería sobre las especies comentadas anteriormente utilizando las Figuras 4.3-1 y 4.3-5. Estas Figuras muestran que el efecto de este parámetro está directamente relacionado con la velocidad del flujo, por lo que al aumentar éste también aumentan las desviaciones de las concentraciones en el seno de la disolución.
- iv. Influencia de la temperatura sobre las especies comentadas anteriormente utilizando las Figuras 4.3-1 y 4.3-6. Estas Figura muestran que el efecto de este parámetro es muy acentuado. Así, una disminución de 5°C reduce las concentraciones a más de la mitad. En la superficie del metal, la temperatura afecta directamente a las densidades de corriente, generando menores desviaciones de concentraciones debidas a las reacciones electroquímicas. La temperatura también afecta a las desviaciones de las concentraciones en las subcapas, debido a la relación directa de este parámetro sobre la difusividad. Ésta disminuye conforme lo hace la temperatura.
- v. Comportamiento de los iones de hierro. Las Figuras 4.3-7 a 4.3-11 muestran dos curvas. Cada Figura muestra el efecto de la variación de cada uno de los parámetros analizados sobre la concentración de este ión.

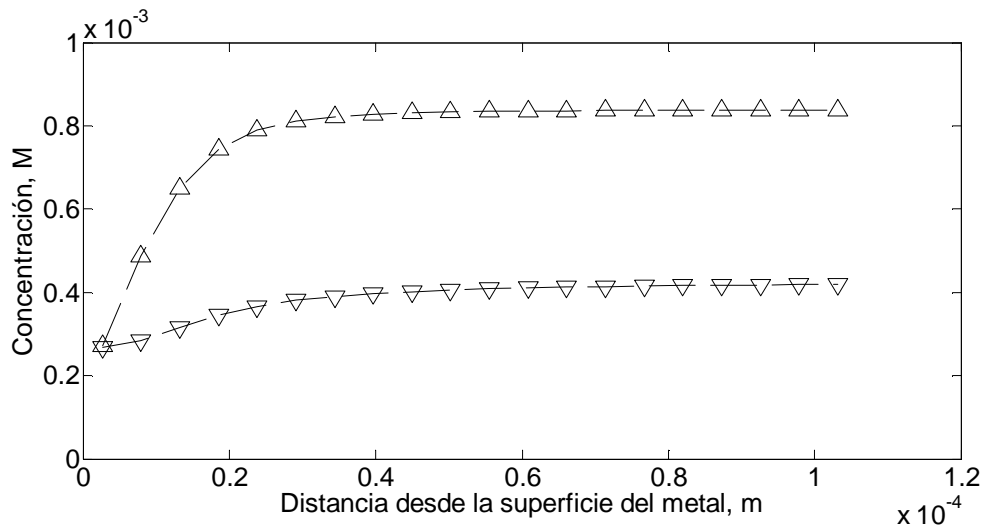


Figura 4.3-7 Concentración del ion hierro como función de la distancia desde la superficie del acero al seno de la disolución: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería = 0.1 m, velocidad del flujo = 1 m/s, $p\text{CO}_2$ = 1 bar, pH = 5.2 (Δ) y 6 (∇)

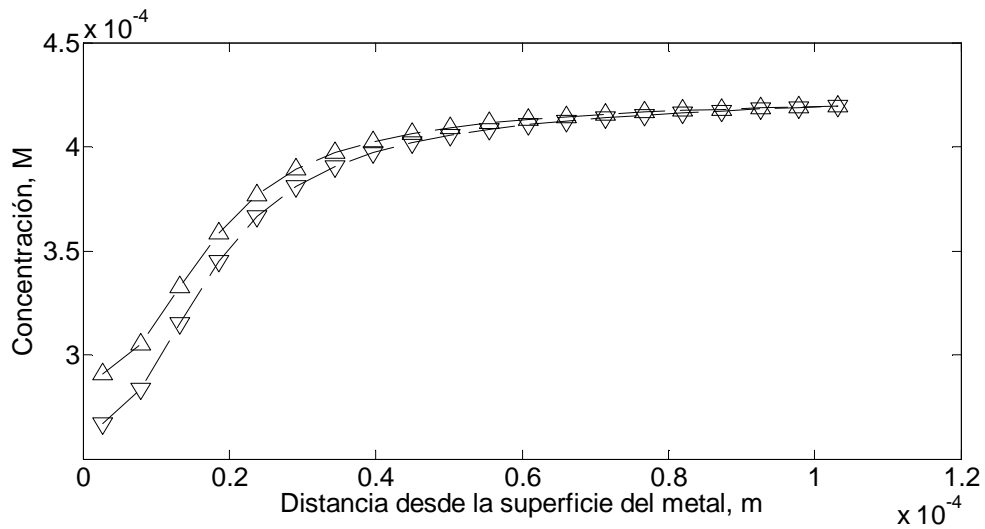


Figura 4.3-8 Concentración del ion hierro como función de la distancia desde la superficie del acero al seno de la disolución: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería = 0.1 m, pH = 6, velocidad del flujo = 1 m/s, $p\text{CO}_2$ = 0.5 (Δ) y 1 (∇) bar

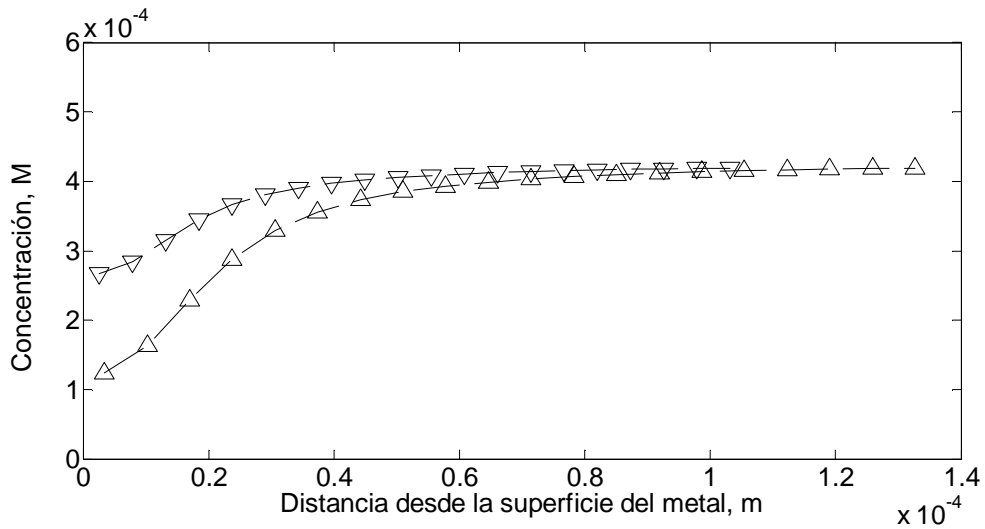


Figura 4.3-9 Concentración del ion hierro como función de la distancia desde la superficie del acero al seno de la disolución: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería = 0.1 m, pH = 6, $p\text{CO}_2$ = 1 bar, velocidad del flujo = 0.75 m/s (Δ) y velocidad del flujo = 1 m/s (∇)

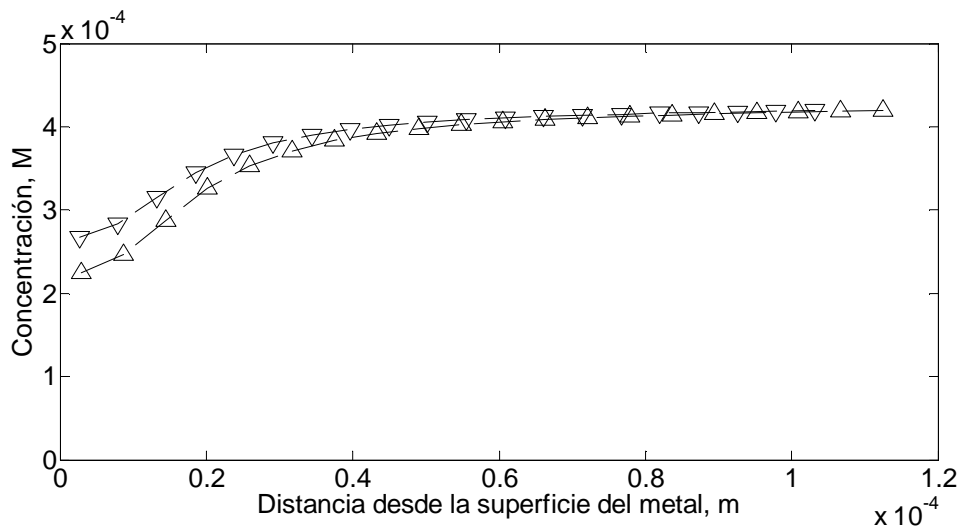


Figura 4.3-10 Concentración del ion hierro como función de la distancia desde la superficie del acero al seno de la disolución: temperatura 20°C, velocidad del flujo = 1 m/s, pH = 6, $p\text{CO}_2$ = 1 bar, diámetro de la tubería = 0.2 m (Δ) y diámetro de la tubería = 0.1 m (∇)

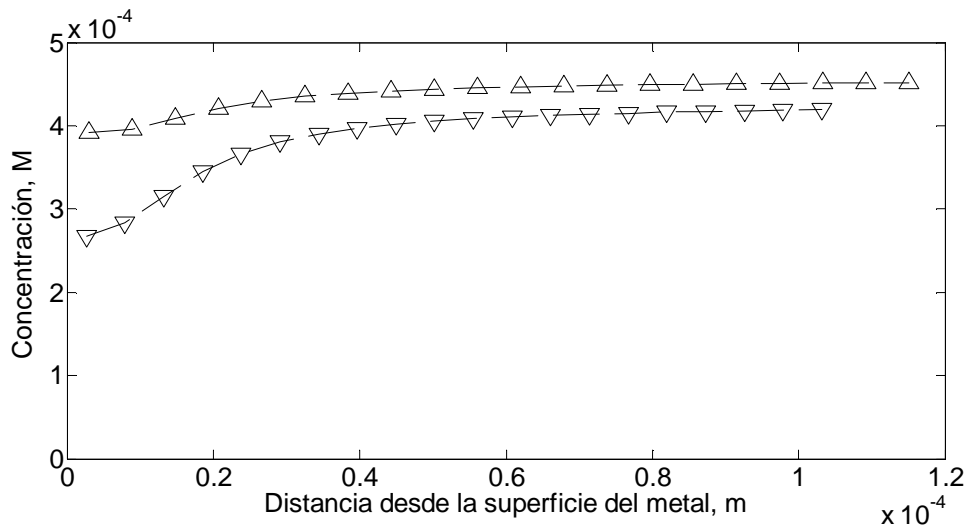


Figura 4.3-11 Concentración del ion hierro como función de la distancia desde la superficie del acero al seno de la disolución: velocidad del flujo = 1 m/s, diámetro de la tubería = 0.1 m, pH = 6, P_{CO_2} = 1 bar, temperatura = 15°C (Δ) y 20 °C (∇)

La variación del pH no tiene efecto sobre la concentración del ión en la superficie del metal, dado que el pH es superior a 5 en ambos casos y el coeficiente en la ecuación de la densidad de corriente para este ión, ecuación 2.3-69, es el mismo. Sin embargo, dentro de las subcapas, las concentraciones aumentan más rápido conforme el pH disminuye, dada la relación directa entre la concentración de iones de hierro en el punto de la disolución más alejado de la superficie metálica y la concentración de cationes de hidrógeno, Song [2010].

La variación de P_{CO_2} tiene efecto sobre la concentración de ión hierro próxima a la superficie del metal. Ésta es ligeramente superior con un valor de P_{CO_2} menor a la unidad. Esta influencia se explica por el efecto de P_{CO_2} sobre el coeficiente a_1 de la ecuación 2.3-69, que actúa sobre la densidad de corriente en la superficie del metal. También está afectada por el aumento de la precipitación del carbonato de hierro, relacionado con el aumento de la concentración del dióxido de carbono, a su vez, relacionado con el P_{CO_2} . Adicionalmente, esta precipitación produce una disminución de la concentración de ión hierro en la disolución cercana a la superficie del metal. En las subcapas, las concentraciones tienden a ser similares para ambas presiones parciales, debido a que las condiciones de contorno en el punto más alejado de la superficie del metal son independientes de la presión parcial.

La variación de la velocidad de flujo tiene efecto sobre la concentración de ión hierro próxima a la superficie del metal. Así, partiendo de valores iguales de concentración en el punto más alejado de la superficie del metal, estos evolucionan de distinta

manera en el interior de las subcapas, ya que los gradientes de concentración son función de la velocidad de flujo, cumpliendo finalmente con la condición de contorno en la superficie del metal, idéntico gradiente de concentración.

La variación del diámetro de la tubería produce el efecto inverso sobre la concentración de ión hierro que la variación de la velocidad de flujo. La explicación de este comportamiento es el efecto contrario que tiene cada uno de estos parámetros sobre el coeficiente de difusión turbulenta, ecuación 2.3-88.

La variación de la temperatura tiene efecto sobre la concentración de ión hierro próxima a la superficie del metal, dado el efecto que este parámetro produce en la densidad de corriente. En el seno de la disolución, el gradiente de concentración es mayor con la temperatura debido al efecto que ésta tiene en la difusión molecular. Como se puede observar, al aumentar la temperatura también aumenta la velocidad de precipitación del carbonato de hierro y este efecto se refleja en la concentración de ion hierro disuelto en la disolución.

El modelo desarrollado proporciona la longitud total de las subcapas, de difusión y turbulenta, un valor que depende del número de Reynolds.

Las Figura 4.3-12 y 4.3-13 muestran la velocidad de corrosión en función del pH y el P_{CO_2} . El resultado de la simulación se presenta en dos gráficos debido al cambio pronunciado en la pendiente de la superficie. Estos gráficos se han girado respecto del eje vertical para apreciar mejor la pendiente de las superficies. Finalmente, la Figura 4.3-14 muestra la velocidad de corrosión en función de la temperatura y la velocidad de flujo.

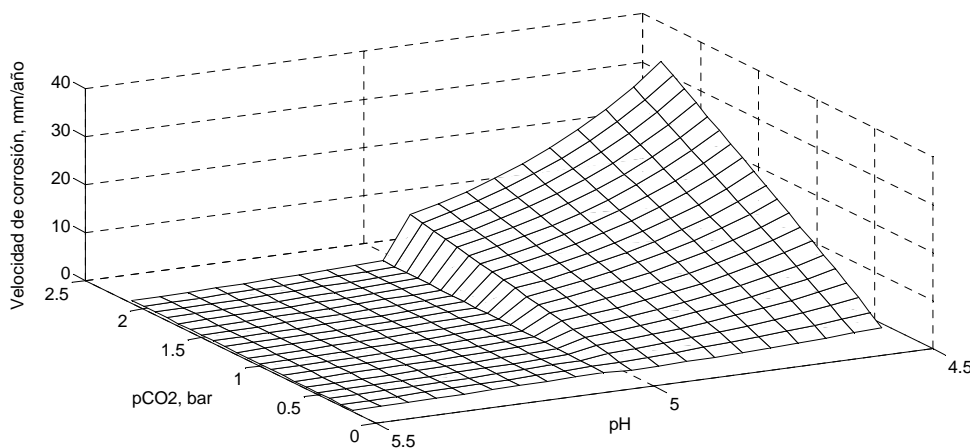


Figura 4.3-12 Predicción de la velocidad de corrosión: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería = 0.1 m, velocidad del flujo = 1 m/s, pH 4.5-5.5, pCO_2 = 0.1-2.1 bar

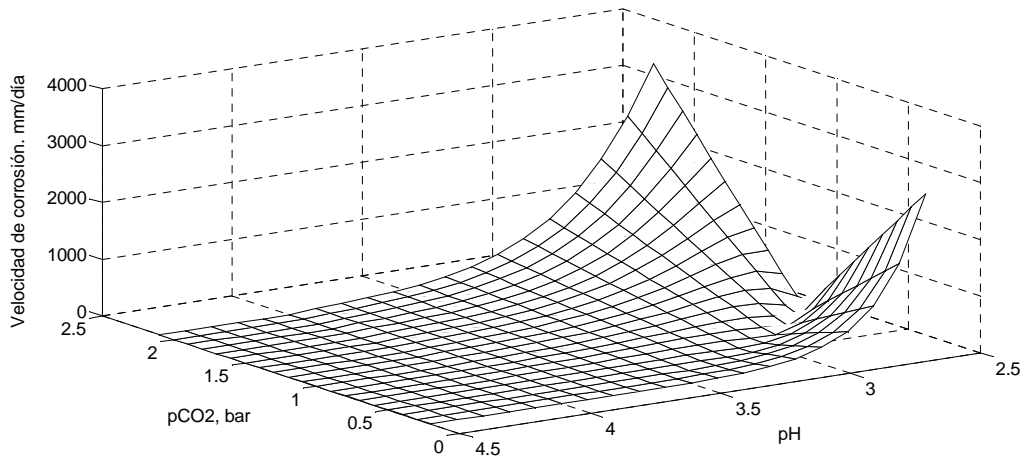


Figura 4.3-13 Predicción de la velocidad de corrosión: temperatura = 20°C, diámetro de la tubería = 0.1 m, velocidad del flujo = 1 m/s, pH 4.5-2.5, $p\text{CO}_2 = 0.1\text{-}2.1$ bar

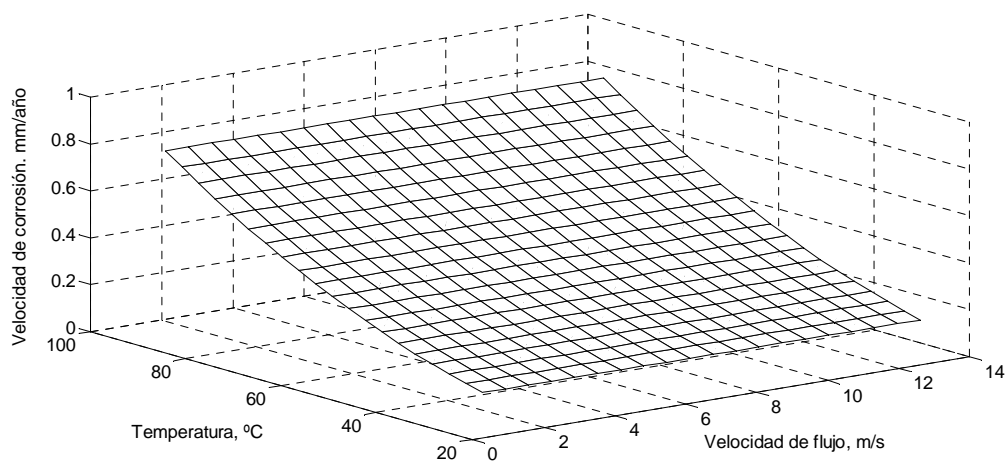


Figura 4.3-14 Predicción de la velocidad de corrosión: diámetro de la tubería = 0.1 m, pH 6, $P_{\text{CO}_2} = 1$ bar, velocidad del flujo = 0.1-13 m/s, temperatura = 20-90°C

La Figura 4.3-12 muestra como la velocidad de corrosión aumenta cuando disminuye el pH, y con la presión P_{CO_2} . La Figura 4.3-13 muestra como la velocidad de corrosión aumenta bruscamente cuando el pH decrece hasta 2.5, valores poco probables en corrosión por CO_2 . Por último, la Figura 4.3-14 muestra como la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura, y permanece prácticamente constante con la velocidad de flujo.

El aumento de la velocidad de corrosión al disminuir el pH, Figuras 4.3-12 y 4.3-13, confirma el aumento de la concentración del ión hierro debido al efecto que tiene este parámetro sobre la densidad de corriente del hierro, Figura 4.3-7. El aumento de la

velocidad de corrosión al aumentar el P_{CO_2} , Figuras 4.3-12 y 4.3-13, no confirma el comportamiento de la concentración del ión hierro, Figura 4.3-8. Aunque en esta última Figura se puede observar que al aumentar el P_{CO_2} disminuye la concentración de ión hierro en disolución, se debe tener en cuenta que una cantidad determinada de este ión ha precipitado en forma de carbonato de hierro, produciendo una corrosión total mayor. El aumento de la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura, Figura 4.3-14, no confirma el comportamiento de la concentración del ión hierro, Figura 4.3-11. En el caso de la temperatura la explicación es la misma que para el parámetro P_{CO_2} . Finalmente, el comportamiento de la velocidad de corrosión al aumentar la velocidad de flujo, Figura 4.3-14, confirma el comportamiento de la concentración del ión hierro, Figura 4.3-9.

Como se puede observar nuestro modelo predice velocidades de corrosión comprendidas entre cero y 50 mm/año para valores de 20°C a 90°C, de 0,1 m/s a 13 m/s, de 0,3 bar a 12 bar para el P_{CO_2} , y de 3,5 a 6 para el pH. Estas velocidades de corrosión son similares a las obtenidas experimentalmente, Lide [1995].

La resolución de los problemas de oxidación acuosa del hierro en medio ácido necesita tiempos de cálculo relativamente cortos (algunos segundos) porque se ajusta rápidamente y continuamente el paso de tiempo interno necesario para la convergencia.

Este trabajo ha dado lugar a la publicación en 2012 del artículo “An efficient and reliable model based on network method to simulate CO_2 corrosion with protective iron carbonate films” en Computers and Chemical Engineering.

4.4 APLICACIÓN A LA OXIDACIÓN ACUOSA POR PICADURA DEL HIERRO EN MEDIO BÁSICO

Las Tablas 4.4-1 a 4.4-4 muestran los valores de los parámetros utilizados en el cálculo de la densidad de corriente para las especies H^+ , especie 2, OH^- , especie 5 y O_2 , especie 6, por Engelhard et al. [2008].

Tabla 4.4-1 Parámetros electroquímicos para la densidad de corriente del catión hidrógeno, Engelhard et al. [2008]

a_1	a_2	a_3	j_{oRef} (A·cm/mol)
1	0	0.5	2000

Tabla 4.4-2 Parámetros electroquímicos para la densidad de corriente del anión hidroxilo, Engelhard et al. [2008]

a_1	a_2	a_3	j_{oRef} (A/cm ²)
0	0	0.5	$8.0 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.4-3 Parámetros electroquímicos para la densidad de corriente del oxígeno, Engelhard et al. [2008]

a_1	a_2	a_3	j_{oRef} (A·cm/mol)
0	1	0.5	1620

Tabla 4.4-4 Parámetros electroquímicos para la densidad de corriente del catión hierro II, Sharland y Tasker [1988], y Sharland [1988]

a_1	a_2	a_3	j_{oRef} (A/cm ²)
0	0	1	$2.7 \cdot 10^{-15}$

La Tabla 4.4-5 recoge las constantes de equilibrio de las reacciones 2.3-97 a 2.3-99.

Tabla 4.4-5 Constantes de equilibrio de las reacciones químicas, Engelhard et al. [2008]

Reacción	Hidrólisis del ión hierro II	Precipitación del hidróxido de hierro II	Disociación del agua
Unidades	M	M	M^2
K	$10^{-9.8}$	$10^{-4.9}$	$10^{-13.98}$

Los coeficientes de ajuste de la constante dieléctrica del agua, ecuación 2.3-110, son: $a_1 = 10^{-9}/36\pi$, $a_2 = 249.21$, $a_3 = -0.79069$ y $a_4 = 0.00072997$. Los coeficientes de difusión molecular se definen en la Tabla 4.4-6.

Tabla 4.4-6 Coeficientes de difusión molecular a 20°C, Engelhard et al. [2008], Newman [1991], Perry y Green [1984] y Kvarekvål [1997]

Especies	Coeficientes de difusión molecular (cm ² /s)
Fe ²⁺	$7.2000 \cdot 10^{-6}$
Fe(OH) ⁺	$1.0000 \cdot 10^{-5}$
Na ⁺	$1.3340 \cdot 10^{-5}$
Cl ⁻	$2.0320 \cdot 10^{-5}$
H ⁺	$9.3020 \cdot 10^{-5}$
OH ⁻	$5.3000 \cdot 10^{-5}$
O ₂	$2.2900 \cdot 10^{-5}$

Engelhard et al. [2008] utilizan en su modelo una densidad de corriente de pasivación, j_p . Con el fin de validar nuestro modelo, en la ecuación 2.3-90, sustituimos la densidad de corriente producida por la oxidación del hierro por la densidad de corriente de pasivación. Esta densidad de corriente de pasivación se supone independiente del potencial electrostático. La utilización de una densidad de corriente de pasivación convierte al material en un metal pasivo que se corroen a velocidades muy pequeñas.

La Figura 4.4-1 muestra la relación entre el comportamiento de la concentración de las especies disueltas y la distancia desde el borde de la picadura para una corriente de pasivación dada. Los valores obtenidos para la concentración de H⁺ y OH⁻ coinciden con los de Engelhard et al. [2008], existiendo pequeñas diferencias para el resto de especies. Esto se debe a que no se ha usado la simplificación asociada a la condición de electroneutralidad, suposición de carga total nula, en la red de potencial.

Una vez demostrada la validez del modelo, se procede a estudiar el comportamiento de las concentraciones de las especies en ausencia de densidades de corrientes de pasivación y para otros parámetros.

Para comparar mejor las variaciones producidas por el cambio de parámetros, la Figura 4.4-2 muestra la desviación de las concentraciones de especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución en función de la distancia desde el borde de la picadura, para el mismo caso estudiado por Engelhard et al. [2008] pero en ausencia de densidades de corriente de pasivación.

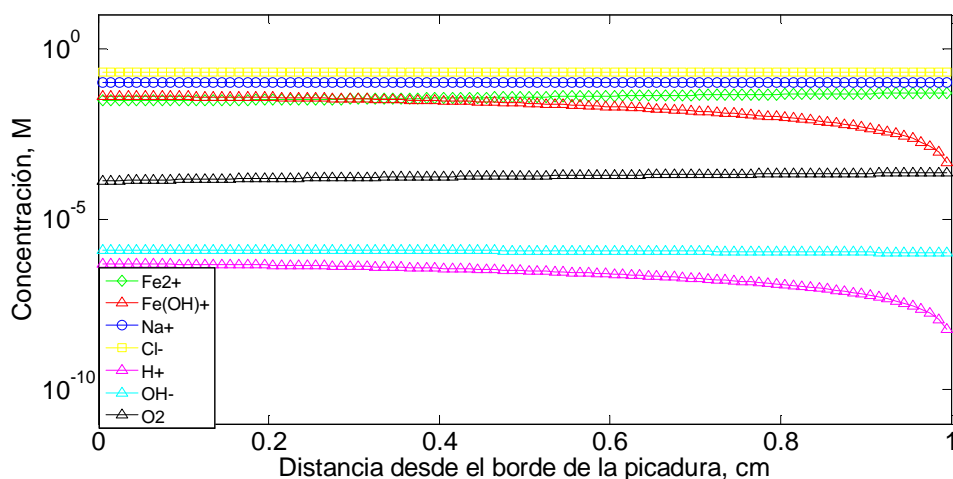


Figura 4.4-1 Concentración de las especies disueltas como función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, densidad de corriente de pasivación: 0.1 A/m^2 , coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ y pH=8

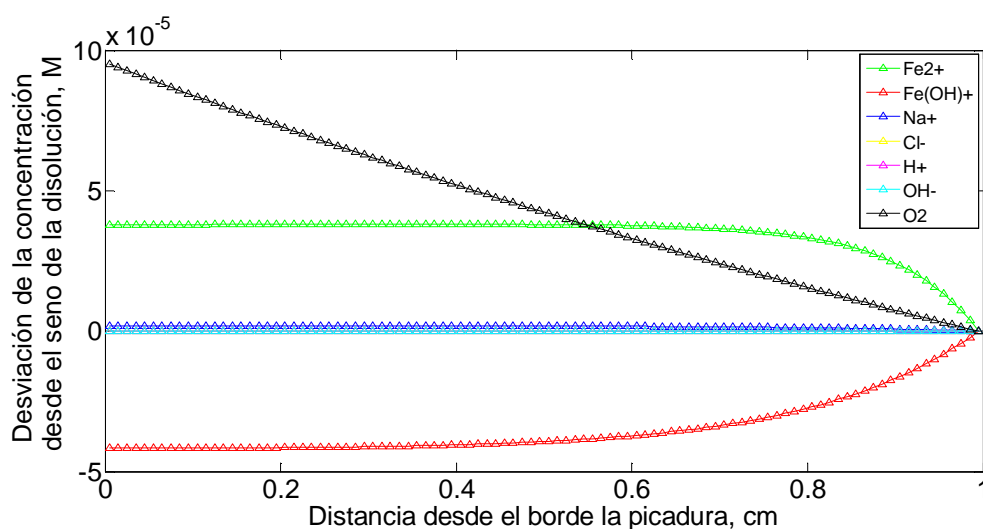


Figura 4.4-2 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ y pH = 8

Las Figuras 4.4-3 a 4.4-7 muestran los resultados para variaciones de los parámetros usados por Engelhard et al. [2008], en ausencia de corrientes de pasivación. Así, la Figura 4.4-3 muestra el efecto de aumentar el pH, la 4.4-4 el efecto de aumentar la temperatura y la 4.4-5 el efecto del aumento de la concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución. La Figura 4.4-6 muestra el efecto del aumento de la concentración de oxígeno en el seno de la disolución y la 4.4-7 el efecto de aumentar la profundidad de la picadura.

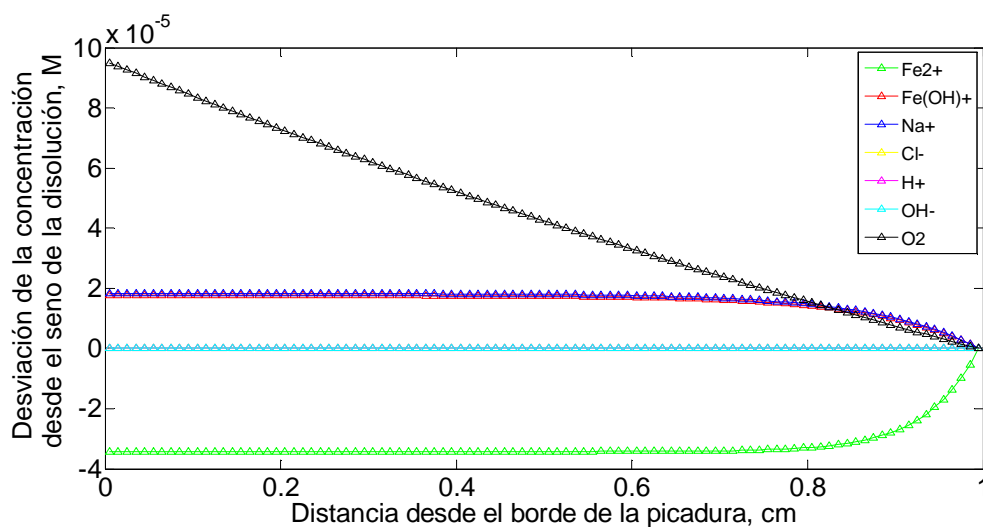


Figura 4.4-3 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH = 9

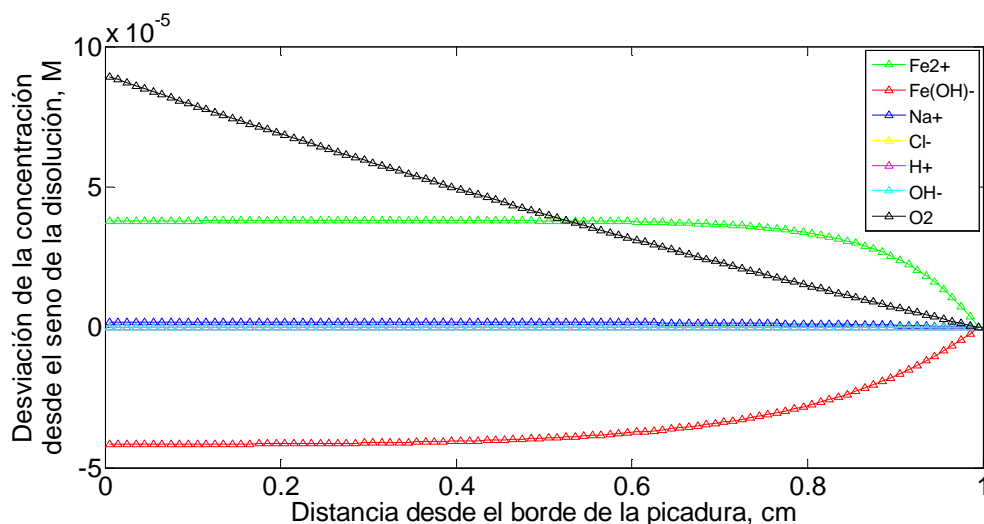


Figura 4.4-4 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 30°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH = 8

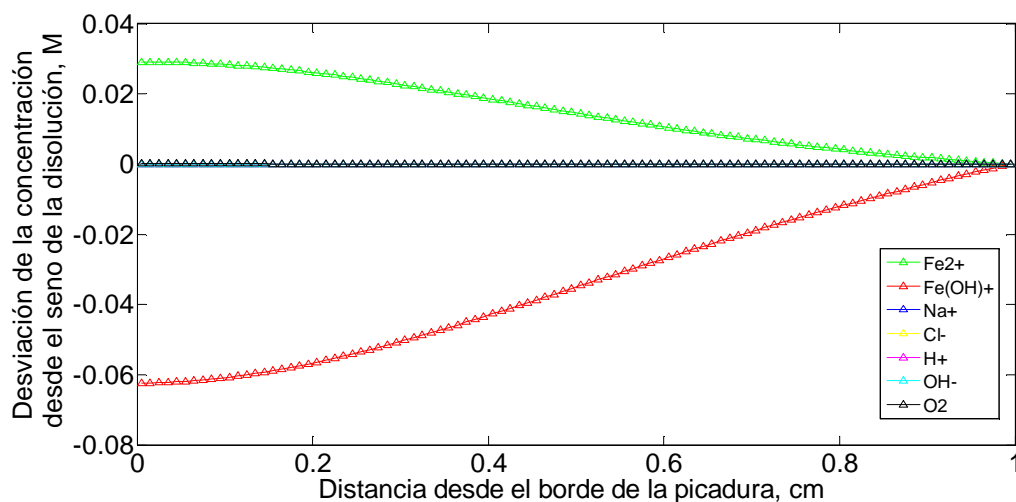


Figura 4.4-5 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH = 8

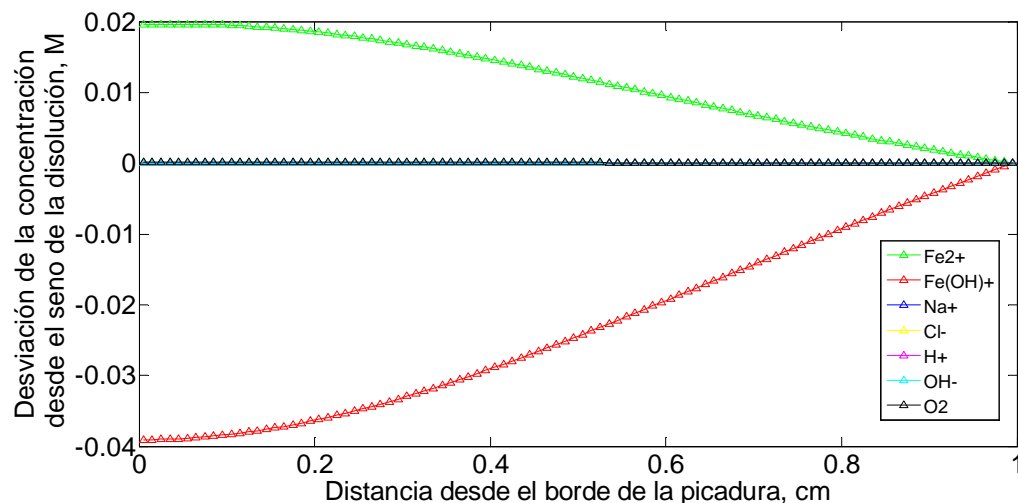


Figura 4.4-6 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.458 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH = 8

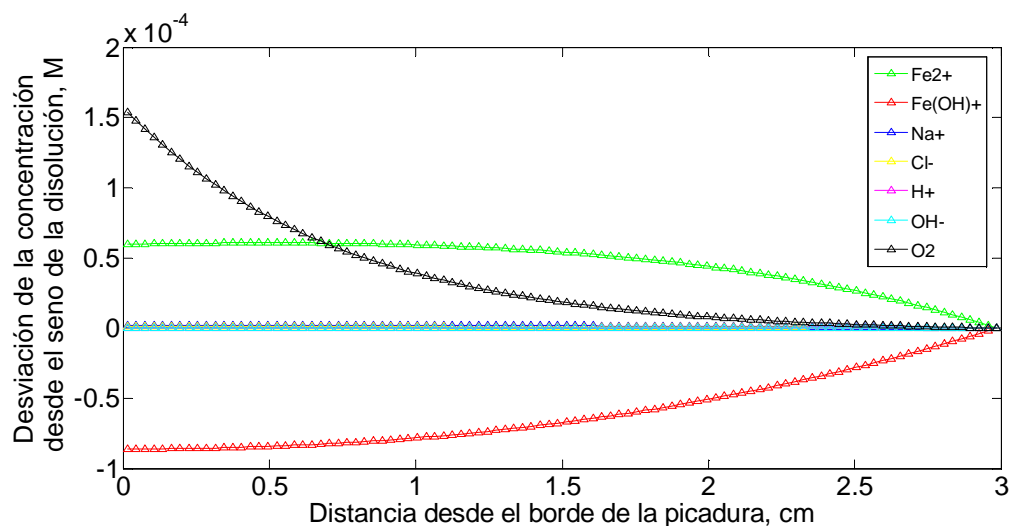


Figura 4.4-7 Desviación de las concentraciones especies disueltas respecto del valor en el seno de la disolución para cada especie como una función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.03 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH = 8

Las Figuras 4.4-2 y 4.4-3 muestran que el pH produce un gran efecto en la desviación de la concentración de los cationes de hierro II y de hidróxido de hierro II. Esta influencia es debida al efecto del pH sobre las reacciones electroquímicas en la superficie del metal. Igualmente, se observa el efecto del pH en la desviación de la concentración de los cationes de sodio. Este efecto se explica por la gran influencia del pH en el balance del resto de especies, a través de la red de potencial. La Figura 4.4-3 muestra que el pH apenas afecta a la desviación de la concentración del anión cloro. Esta influencia se vuelve apreciable para valores de desviación de concentración de este ión menores que 10^{-7} . Este fenómeno es debido a que esta especie no reacciona químicamente, y solo le influyen los procesos de difusión y electromigración. La relación entre el pH y la desviación de la concentración de cationes de hidrógeno es la lógica. A pH básico la variación de la desviación es mínima ya que la concentración de esta especie es muy baja. Para la especie ión hidroxilo se produce el mismo efecto que para los cationes hidrógeno. Como estos iones reaccionan para formar el catión hidróxido de hierro II, este efecto se acentúa aún más. Por último, y como era de esperar, el pH no tiene una gran influencia en la variación de la desviación de la concentración de oxígeno, ya que a éste únicamente le afectan los procesos de difusión y de permeabilidad.

Las Figuras 4.4-2 y 4.4-4 muestran que una pequeña variación de temperatura afecta levemente en la desviación de la concentración de los cationes de hierro II y de hidróxido de hierro II. Aunque la temperatura influye directamente en las reacciones electroquímicas del metal, para pH básicos su efecto es mínimo, y se requiere una mayor variación de ésta para producir un efecto apreciable. Estas mismas figuras muestran que la temperatura afecta a la desviación de la concentración de los cationes de sodio. Este efecto se explica por la influencia que tiene la temperatura en los coeficientes de difusión. Al igual que en el caso de la desviación de la concentración del catión sodio, la temperatura afecta a los resultados de la desviación de la concentración del anión cloro. En este caso la variación se produce para desviaciones de la concentración menores que 10^{-8} . La influencia de la temperatura sobre la desviación de la concentración de cationes de hidrógeno es mínima, ya que este parámetro actúa únicamente a través de los coeficientes de difusividad y en las reacciones electroquímicas. Para estas últimas reacciones, a pH básico la influencia de la temperatura es todavía menor. La temperatura en el caso de la desviación de la concentración de los iones hidroxilo produce el mismo efecto que para la desviación de la concentración de los cationes hidrógeno. Igual que para el pH, la reacción de estos iones para formar el catión hidróxido de hierro II acentúa aún más el efecto de

este parámetro. Por último, se aprecia la influencia de la temperatura en la desviación de la concentración de oxígeno. En este caso, el parámetro actúa a través de la difusión y las reacciones electroquímicas.

Las Figuras 4.4-2 y 4.4-5 muestran que se produce una gran variación en la desviación de la concentración de los cationes de hierro II y de hidróxido de hierro II cuando se aumenta la concentración de cloruro sódico. Aunque este parámetro no influye directamente en las reacciones electroquímicas del metal, lo hace indirectamente a través de su influencia en el potencial. Estas mismas figuras muestran que la concentración de cloruro sódico influye, obviamente, en la variación de la desviación de la concentración de los cationes de sodio. Al aumentar en diez veces la concentración de cloruro sódico respecto de los valores utilizados por Engelhard et al. [2008], la desviación de la concentración de este ión pasa de ser 10^{-8} a 10^{-5} . Este efecto se debe a la influencia de este parámetro en el potencial y en la propia concentración de esta especie. Al igual que en el caso de la desviación de la concentración del catión sodio, esta concentración produce el mismo efecto en la desviación de la concentración del anión cloro. La influencia de la concentración del cloruro sódico en la desviación de la concentración de cationes de hidrógeno se produce de forma indirecta, ya que esta concentración influye en el potencial de la reacción electroquímica del catión hidrógeno. La concentración de cloruro sódico en el caso de la desviación de la concentración de los iones hidroxilo produce el mismo efecto que para la desviación de la concentración de los cationes hidrógeno. Igual que para el pH, la reacción de estos iones para formar el catión hidróxido de hierro II acentúa aún más el efecto de este parámetro. Por último, la influencia de la concentración de cloruro sódico sobre la desviación de la concentración del oxígeno se produce de forma indirecta, ya que esta concentración influye en el potencial de la reacción electroquímica del oxígeno.

Las Figuras 4.4-2 y 4.4-6 muestran que un pequeño aumento en la concentración de oxígeno produce una gran variación en la desviación de la concentración de los cationes de hierro II y de hidróxido de hierro II. Este efecto es debido a la influencia directa de esta concentración en las reacciones electroquímicas. Igualmente, estas mismas figuras muestran la escasa influencia de la concentración de oxígeno en la desviación de la concentración de las especies que no participan en las reacciones electroquímicas, los cationes de sodio y los aniones de cloro. El efecto de la concentración de oxígeno sobre la desviación de la concentración de cationes de hidrógeno es debido al efecto que tiene esta concentración sobre las reacciones electroquímicas. La influencia de la concentración de oxígeno sobre la desviación de la

concentración del ión hidroxilo es la misma que para la desviación de la concentración del catión hidrógeno. Igual que para el pH, la reacción de estos iones para formar el catión hidróxido de hierro II acentúa aún más el efecto de esta concentración.

Las Figuras 4.4-2 y 4.4-7 muestran que la profundidad de la picadura afecta levemente a todas las especies. Este efecto, asociado a fenómenos de difusión, refleja que los gradientes de concentración mayores se producen cerca del borde de la grieta, por lo que a partir de una determinada profundidad de ésta su influencia se reduce.

Puesto que las concentraciones de los cationes de hierro II e hidróxido de hierro II están estrechamente relacionadas con la velocidad de corrosión, se va estudiar aisladamente la distribución de estas variables sobre la profundidad de la grieta. Las Figuras 4.4-8 a 4.4-12 muestran la distribución de las especies seleccionadas para dos valores de un parámetro.

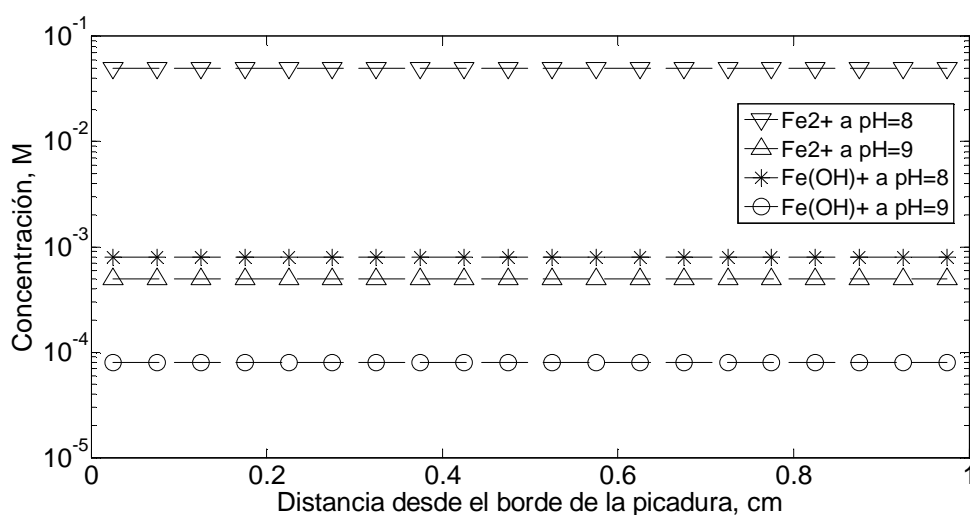


Figura 4.4-8 Concentración del catión hierro II e hidróxido de hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s

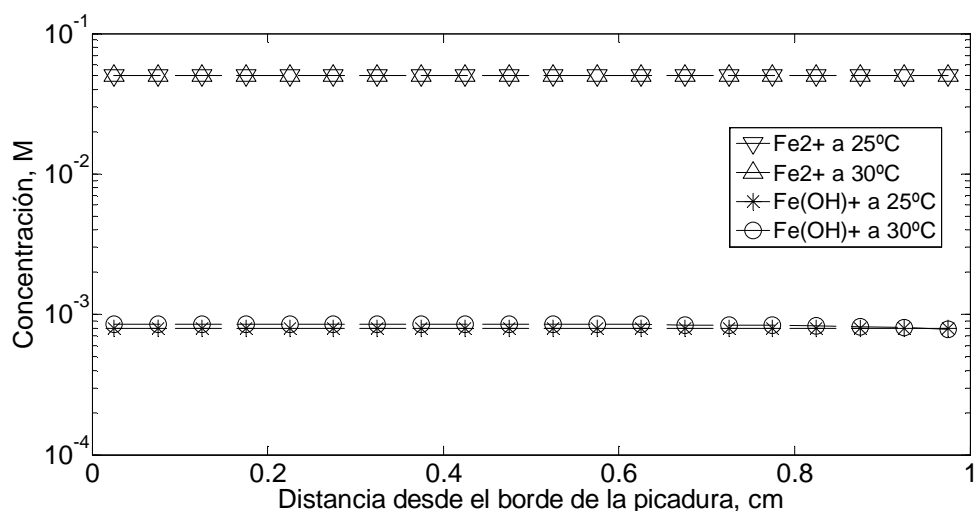


Figura 4.4-9a Concentración del catión hierro II e hidróxido de hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH 8

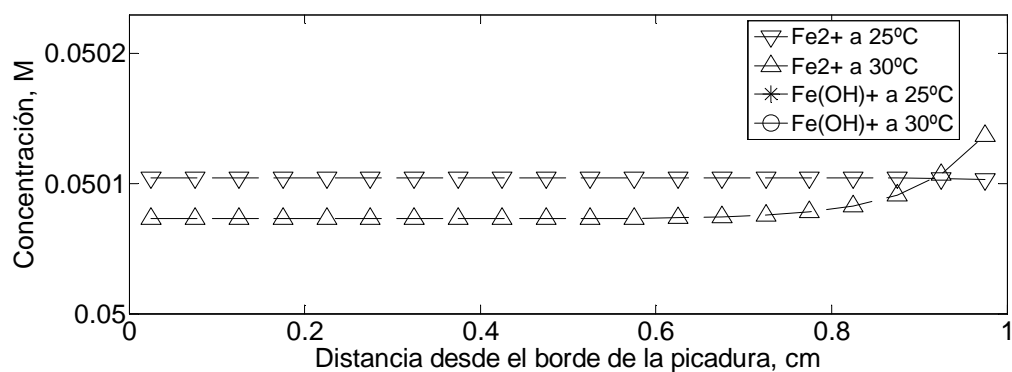


Figura 4.4-9b Concentración del catión hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH 8

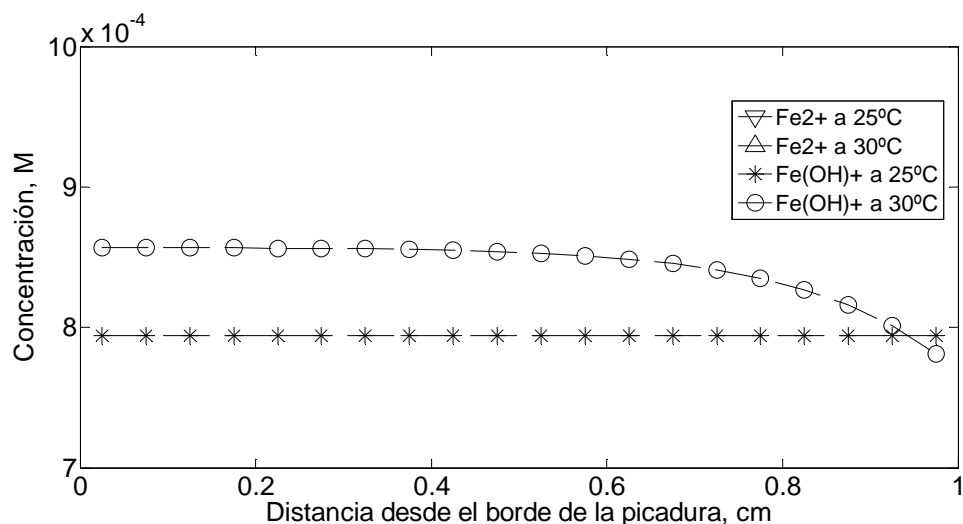


Figura 4.4-9c Concentración del catión hidróxido de hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH 8

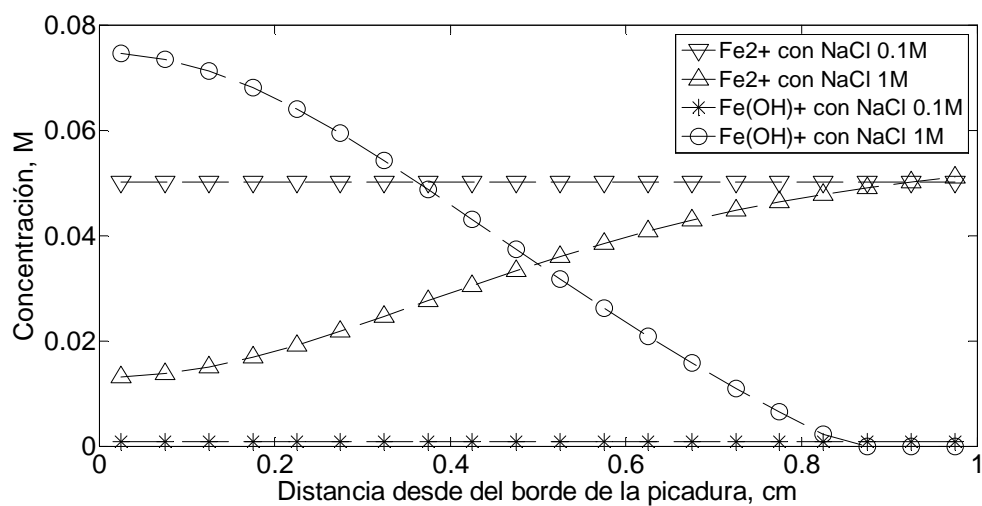


Figura 4.4-10 Concentración del catión hierro II e hidróxido de hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C , anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH 8

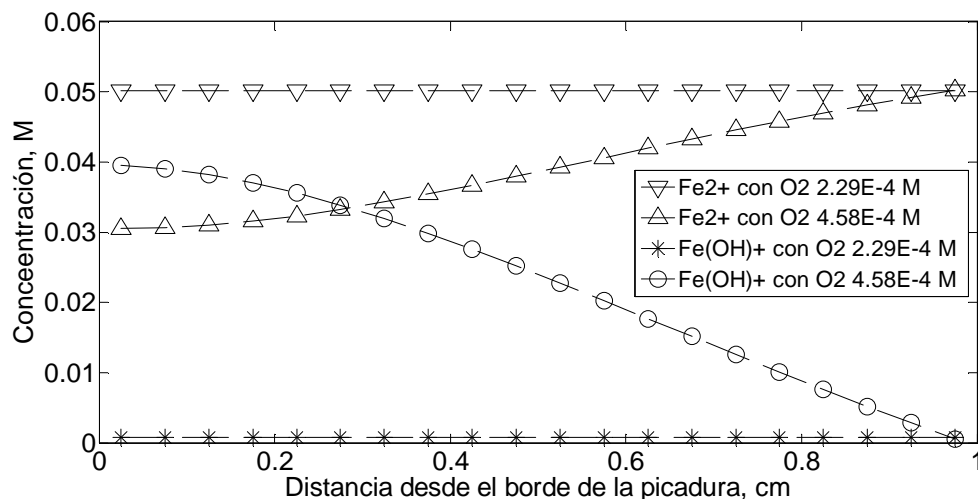


Figura 4.4-11 Concentración del catión hierro II e hidróxido de hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH 8

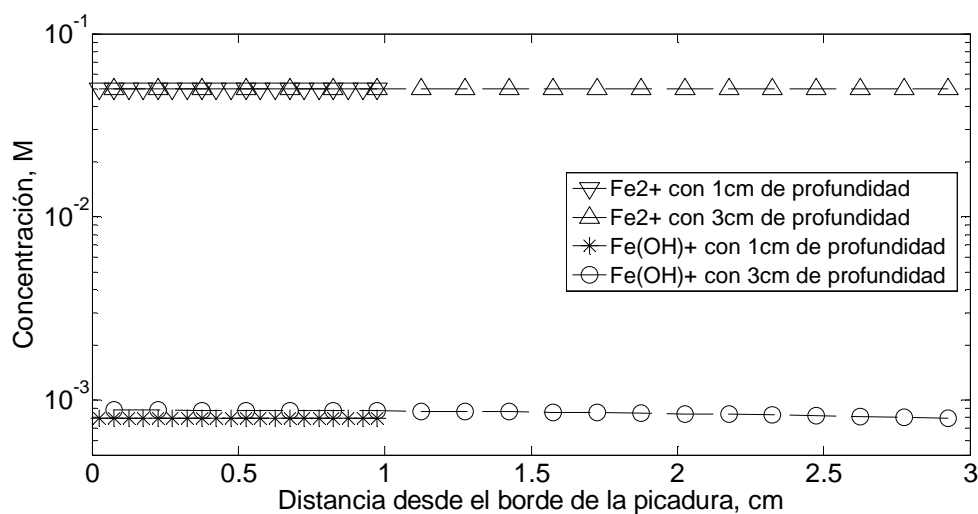


Figura 4.4-12a Concentración del catión hierro II e hidróxido de hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH 8

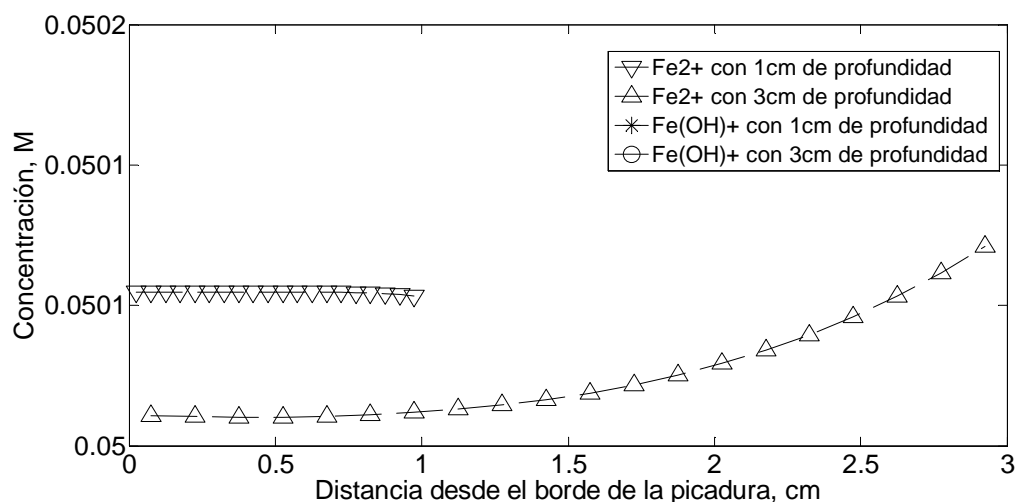


Figura 4.4-12b Concentración del catión hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH 8

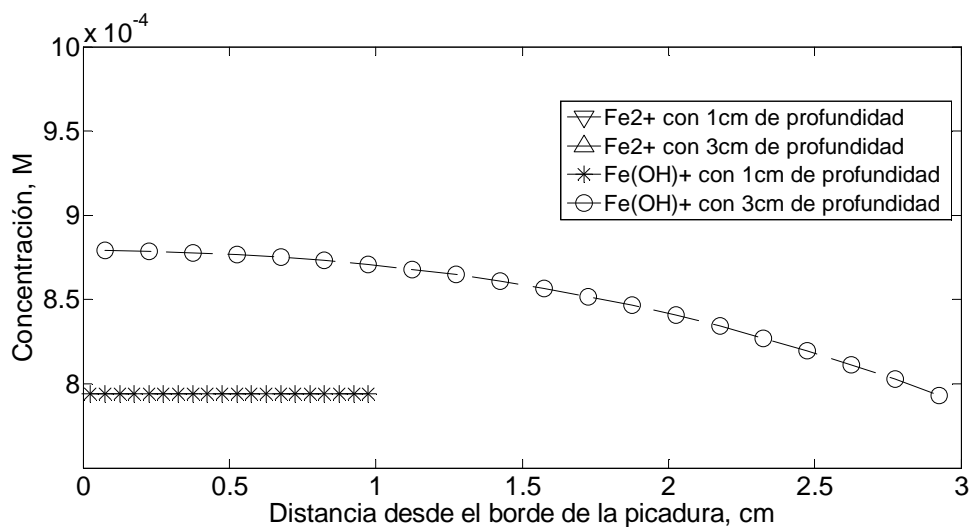


Figura 4.4-12c Concentración del catión hidróxido de hierro II como función de la distancia desde el borde de la picadura: temperatura = 25°C, anchura de la picadura = 0.001 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s y pH 8

La Figura 4.4-8 muestra el efecto del pH sobre las concentraciones de los cationes seleccionados en el fondo de la grieta. Estos cationes disminuyen su concentración al aumentar el pH. Este cambio se debe a la relación inversa entre el pH y la velocidad de las reacciones electroquímicas. A lo largo de la cavidad se mantiene dicha relación.

Las Figuras 4.4-9a, 4.4-9b y 4.4-9c muestran el efecto de la temperatura sobre los cationes seleccionados. En el fondo de la grieta, se observa como la concentración de cationes de hidróxido de hierro II aumenta ligeramente al aumentar la temperatura. Para el catión hierro II, el efecto es apenas apreciable. Estos resultados pueden ser explicados por el efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente en el fondo de la grieta. En la cavidad, el efecto de la temperatura sobre las concentraciones tiende a reducirse conforme nos alejamos del fondo de la grieta. Este efecto es debido a que las condiciones de contorno en el punto más alejado del fondo de la grieta dependen de las concentraciones de equilibrio, que en nuestro modelo no han incluido la temperatura.

La Figura 4.4-10 muestra el efecto de la concentración de cloruro sódico sobre los cationes seleccionados. En el fondo de la grieta, la concentración de los cationes de hierro II disminuye cuando aumenta la de cloruro sódico. En la cavidad, el efecto de esta concentración disminuye conforme nos alejamos del fondo de la grieta. Este efecto puede ser explicado atendiendo a las condiciones de contorno y a la electromigración en el dominio. Así, la condición de contorno en el punto más alejado del fondo de la grieta depende de su concentración de equilibrio, que no está influida por la concentración de cloruro sódico. Por otro lado, la condición de contorno en el fondo de la grieta depende del gradiente de concentración del ión estudiado, que a su vez depende de la densidad de corriente de la reacción electroquímica que es independiente de la concentración de cloruro sódico. En el dominio, los gradientes de concentración son función de la electromigración, afectada por la concentración de cloruro sódico y las reacciones químicas entre ambos cationes. En el fondo de la grieta, la concentración de los cationes de hidróxido de hierro II aumenta con la de cloruro sódico. En la cavidad, el efecto de esta concentración disminuye conforme nos alejamos del fondo de la grieta. La explicación es la misma que para el otro catión. A partir de la Figura 4.4-10 también podemos afirmar que la suma de las concentraciones de ambos cationes, relacionada con la velocidad de corrosión, aumenta con la concentración de cloruro sódico. Coincidiendo con la experiencia de que a mayor concentración de cloruro sódico mayor corrosión, García et al. [1995].

La Figura 4.4-11 muestra el efecto de la concentración de oxígeno sobre los cationes seleccionados. En el fondo de la grieta, la concentración de los cationes de hierro II disminuye cuando aumenta la de oxígeno. En la cavidad, el efecto de esta concentración disminuye conforme nos alejamos del fondo de la grieta. Este efecto puede ser explicado atendiendo a las condiciones de contorno y del potencial en el fondo de la grieta. Así, la condición de contorno en el punto más alejado del fondo de la grieta depende de su concentración de equilibrio, que no está influida por la de oxígeno. Por otro lado, la condición de contorno en el fondo de la grieta depende del gradiente de concentración del ión estudiado, que a su vez depende de la densidad de corriente de la reacción electroquímica que solo es dependiente de la concentración de oxígeno para el catión hierro II. En el dominio, los gradientes de concentración son dependientes del potencial que a su vez depende de la concentración de oxígeno. En el fondo de la grieta, la concentración de los cationes de hidróxido de hierro II aumenta con la de oxígeno. En la cavidad, el efecto de esta concentración disminuye conforme nos alejamos del fondo de la grieta. La explicación es la misma que para el otro catión. A partir de la Figura 4.4-11 también podemos afirmar que la suma de las concentraciones de ambos cationes, relacionada con la velocidad de corrosión, aumenta con la concentración de oxígeno, lógicamente.

Las Figuras 4.4-12a, 4.4-12b y 4.4-12c muestran el efecto de la profundidad de la picadura sobre los cationes seleccionados. En esta figura no tiene sentido un estudio comparativo del efecto de este parámetro dado el gran cambio de forma de la curva cuando varía éste.

Finalmente, las Figuras 4.4-13 y 4.4-14 muestran las velocidades de corrosión en función de distintos parámetros. La Figura 4.4-13 muestra las velocidades de corrosión en función del pH y la temperatura. Este gráfico se ha girado respecto del eje vertical para apreciar mejor la pendiente de las superficies. Como se puede apreciar se produce un aumento de la velocidad de corrosión conforme disminuye el pH. En cuanto al efecto de la temperatura, se puede observar un leve aumento de la corrosión con la misma.

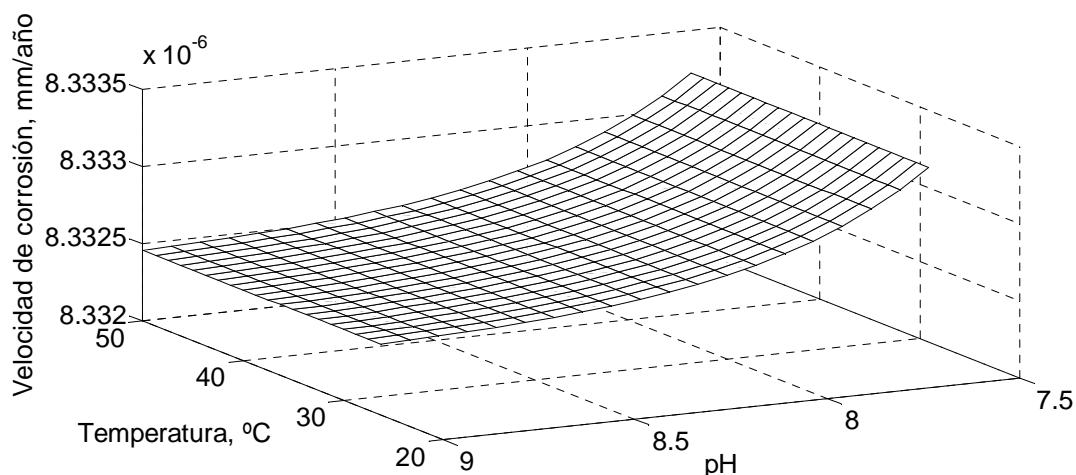


Figura 4.4-13 Predicción de la velocidad de corrosión: anchura de la picadura = 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración del oxígeno en el seno de la disolución = $0.229 \cdot 10^{-3}$ mol/l, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s

La Figura 4.4-14 muestra las velocidades de corrosión como función del pH y la concentración de oxígeno. Este gráfico se ha girado respecto del eje vertical para apreciar mejor la pendiente de las superficies. Como se puede apreciar se produce un aumento de la velocidad de corrosión conforme disminuye el pH. En cuanto al efecto de la concentración de oxígeno, se puede observar que la velocidad de corrosión aumenta con dicha concentración.

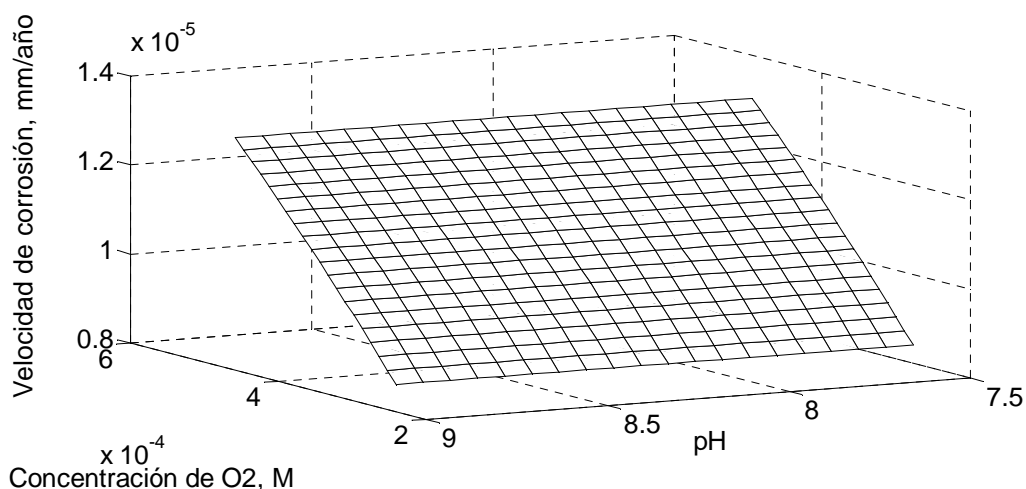


Figura 4.4-14 Predicción de la velocidad de corrosión: anchura de la picadura = 25°C, 0.001 m, profundidad de la picadura = 0.01 m, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución = 0.1 mol/l, coeficiente de permeabilidad: $1 \cdot 10^{-6}$ cm/s

Si se comparan las Figuras 4.4-13 y 4.4-14, se observa que la velocidad de corrosión, para valores de pH básicos, depende mayormente de la concentración de oxígeno.

La resolución de los problemas de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico necesita tiempos de cálculo relativamente cortos (del orden de algunos segundos) porque se ajusta rápida y continuamente el paso de tiempo interno necesario para la convergencia.

4.5 APLICACIÓN A LA OXIDACIÓN DEL LUBRICANTE A ALTA TEMPERATURA

Para validar el modelo, se va a comparar los resultados obtenidos para la oxidación del triheptanoato de trimetilolpropano (TMPH) con los del análisis de Naidu et al. [1986].

Los parámetros de la ecuación de Arrhenius para obtener las constantes de velocidad de reacción directa para el TMPH están definidos en la Tabla 4.5-1. La relación entre k_2/k_1 , obtenida experimentalmente, es aproximadamente 100, Naidu et al. [1986].

Tabla 4.5-1 Factor de frecuencia, A_{0j} , y energía de activación, E_a , Naidu et al. [1986]

Constantes de velocidad	Rango de temperatura (°C)	$\ln(A_{0j})$	E_a (kcal/mol)
k_1	150-245	14.2	17.8
k_4	150-245	17.2	22.6
	150-185	12.8	18.7
k_5	150-245	15.5	19.8
	150-185	11.9	16.7

Las Figuras 4.5-1 y 4.5-2 muestran la evolución de las fracciones másicas de TMPH y de los productos de alto peso molecular para 150°C. Los resultados obtenidos, similares a los de Naidu et al. [1986], corroboran que la simplificación utilizada por Naidu et al. [1986] origina un error despreciable en la fracción másica del producto de oxidación primaria, tal y como puede verse en la Figura 4.5-3. Esta figura muestra la evolución temporal de la fracción másica de este producto, cuyo valor máximo es del orden de $6 \cdot 10^{-3}$.

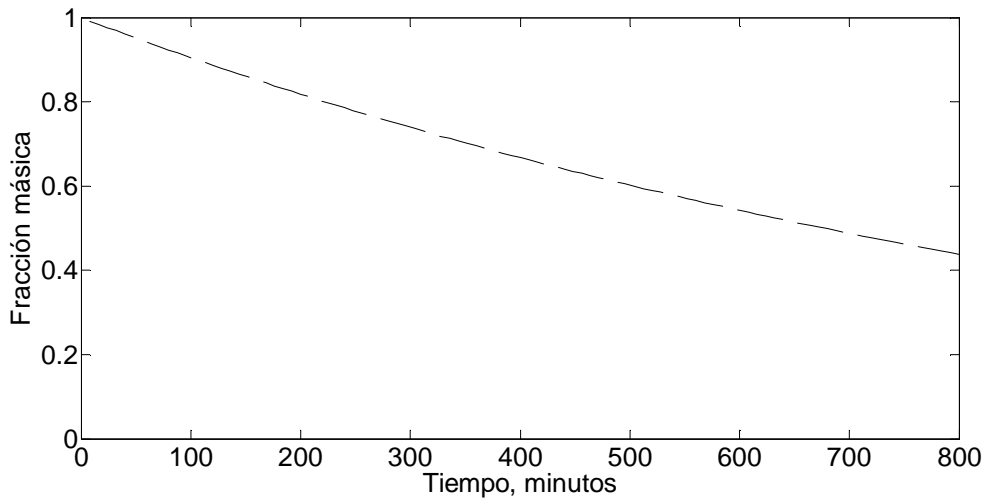
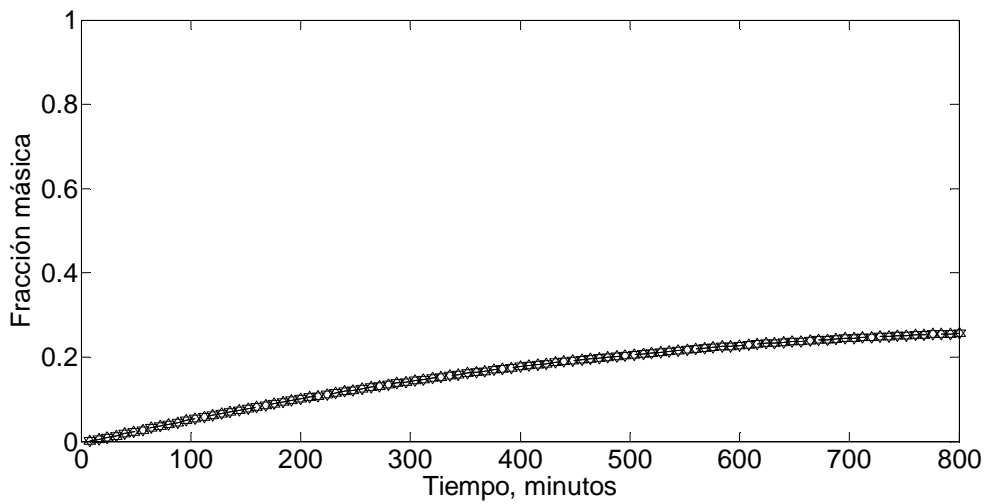
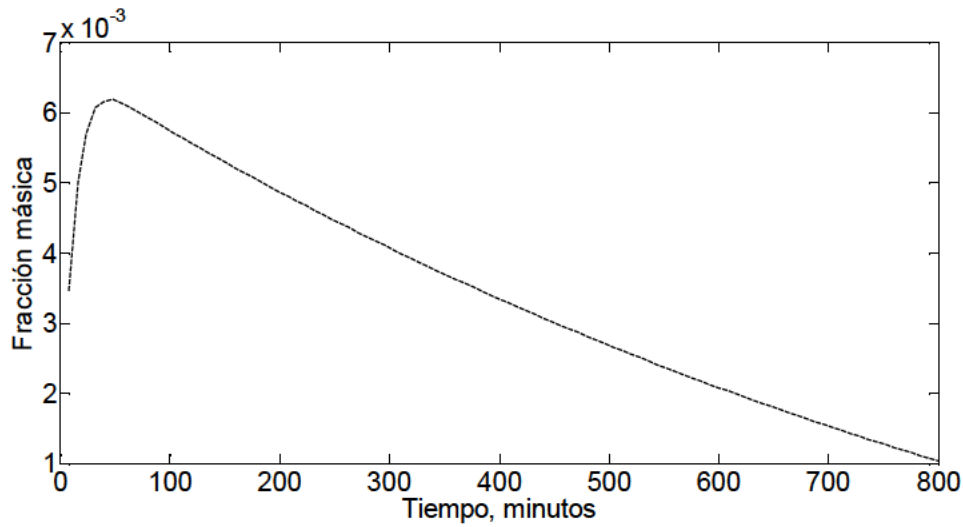


Figura 4.5-1 Evolución del lubricante (especie 1) para 150°C



Figuras 4.5-2 Evolución del producto de alto peso molecular (especie 3) para 150°C: (Δ) Modelo de Naidu et al. [1986] sin simplificación y (∇) modelo de redes



Figuras 4.5-3 Evolución de la oxidación primaria (especie 2) para 150°C

A continuación, el modelo se aplica a los lubricantes industriales CT 5213, CT 5113, CT 5126, CT 5214 y CT 5215, Hsu y Chen [2003]. Las constantes de velocidad de la reacción directa y de evaporación para dos temperaturas se muestran en las Tablas 4.5-2 y 4.5-3, respectivamente, Hsu y Chen [2003].

Tabla 4.5-2 Listado de las constantes de velocidad de reacción directa, Hsu y Chen [2003]

Aceite	Temperatura (°C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_3 (min ⁻¹)	k_8 (min ⁻¹)
CT 5213	220	0.08	3	0.1	0.13
	245	0.16	4.8	0.154	0.56
CT 5113	240	0.09	1.5	0.1	0.088
	250	0.14	2.4	0.154	0.14
CT 5126	240	0.058	2.0	0.05	0.05
	250	0.1	2.9	0.1	0.08
CT 5214	220	0.12	6	0.35	0.105
	245	0.24	9	0.5	0.42
CT 5215	220	0.07	4.5	0.095	0.39
	245	0.18	6.8	0.17	1.8

Tabla 4.5-3 Listado de las constantes de velocidad para la evaporación, Hsu [2003]

Aceite	Temperatura (°C)	k_4 (min ⁻¹)	k_5 (min ⁻¹)	k_6 (min ⁻¹)	k_7 (min ⁻¹)
CT 5213	220	0.0016	1.4	0.001	0.0028
	245	0.006	2.0	0.014	0.006
CT 5113	240	0.0052	0.9	0.05	0.0011
	250	0.0095	1.5	0.11	0.002
CT 5126	240	0.0025	1.9	0.0375	0.001
	250	0.0052	2.1	0.075	0.002
CT 5214	220	0.0136	1.0	0.15	0.005
	245	0.028	1.3	0.25	0.01
CT 5215	220	0.0115	2	0.0083	0.0035
	245	0.023	2.5	0.038	0.00726

La energía de activación, E_a , y el factor de frecuencia, A_{0j} , para el proceso de oxidación se pueden calcular a partir de los datos de la Tabla 4.5-2, obteniéndose los valores que aparecen en la Tabla 4.5-4. Estos parámetros nos permitirán interpolar constantes de velocidad de la reacción directa para otras temperaturas.

Tabla 4.5-4 Energía de activación y factor de frecuencia calculado para el proceso de oxidación

Aceite	Parámetros	Especie 1	Especie 2	Especie 3	Especie 6
CT 5213	A_{0j} (10^4 min^{-1})	13.8176	5.0873	0.0768	180091415.6985
	E_a (kJ/mol)	58.87	39.92	36.67	124.04
CT 5113	A_{0j} (10^4 min^{-1})	97691.2197	7105037.13	64170.25	309410.60
	E_a (kJ/mol)	98.56	104.85	96.32	103.58
CT 5126	A_{0j} (10^4 min^{-1})	13681821.8189	55027.0857	Valor alto	236834.5711
	E_a (kJ/mol)	121.52	82.89	154.63	104.85

Aceite	Parámetros	Especie 1	Especie 2	Especie 3	Especie 6
CT 5214	A_{0j} (10^4 min^{-1})	20.7263	2.6715	0.0567	31323646.8787
	E_a (kJ/mol)	58.87	34.44	30.29	117.74
CT 5215	A_{0j} (10^4 min^{-1})	2207.5622	2.3347	1.6375	2256587900.4493
	E_a (kJ/mol)	80.22	35.06	49.42	129.90

En la Tabla 4.5-4 no se ha indicado el factor de frecuencia para la oxidación de los productos de alto peso molecular del CT 5126, A_{03} , por ser muy alto, en concreto $2.7723 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$.

La energía de activación, E_a , y el factor de frecuencia, A_{0j} , para el proceso de evaporación se pueden calcular a partir de los datos de la Tabla 4.5-3, obteniéndose los valores que aparecen en la Tabla 4.5-5. Estos parámetros nos permitirán interpolar, de nuevo, las constantes de velocidad del proceso de evaporación a otras temperaturas.

Tabla 4.5-5 Energía de activación y factor de frecuencia calculado para el proceso de evaporación

Aceite	Parámetros	Especie 1	Especie 2	Especie 3	Especie 4
CT 5213	A_{0j} (10^4 min^{-1})	125327.9252	0.2268	Valor alto	2.0199
	E_a (kJ/mol)	112.26	30.29	224.14	64.73
CT 5113	A_{0j} (10^4 min^{-1})	25349711.91	36052228.45	Valor alto	4172765.9380
	E_a (kJ/mol)	134.43	113.95	175.89	133.36

Aceite	Parámetros	Especie 1	Especie 2	Especie 3	Especie 4
CT 5126	A_{0j} (10^4 min^{-1})	Valor alto	0.0356	Valor alto	554458152.1181
	E_a (kJ/mol)	163.37	22.33	154.63	154.63
CT 5214	A_{0j} (10^4 min^{-1})	4.2828	0.0230	0.5926	0.8636
	E_a (kJ/mol)	61.33	22.28	43.39	58.87
CT 5215	A_{0j} (10^4 min^{-1})	1.9863	0.0204	40634614.1521	1.2870
	E_a (kJ/mol)	58.87	18.95	129.21	61.97

En la Tabla 4.5-5 no se ha indicado el factor de frecuencia para la evaporación de los productos de alto peso molecular de algunos aceites por ser muy altos. En concreto, $5.5946 \cdot 10^{20} \text{ min}^{-1}$ para A_{03} del CT 5213, $4.0521 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$ para A_{03} del CT 5113 y $1.0781 \cdot 10^{14}$ y $2.0792 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$ para A_{01} y A_{03} , respectivamente, del CT 5126.

Las Figuras 4.5-4 y 4.5-5 muestran el efecto de la temperatura en el lubricante y en la evolución de los depósitos.

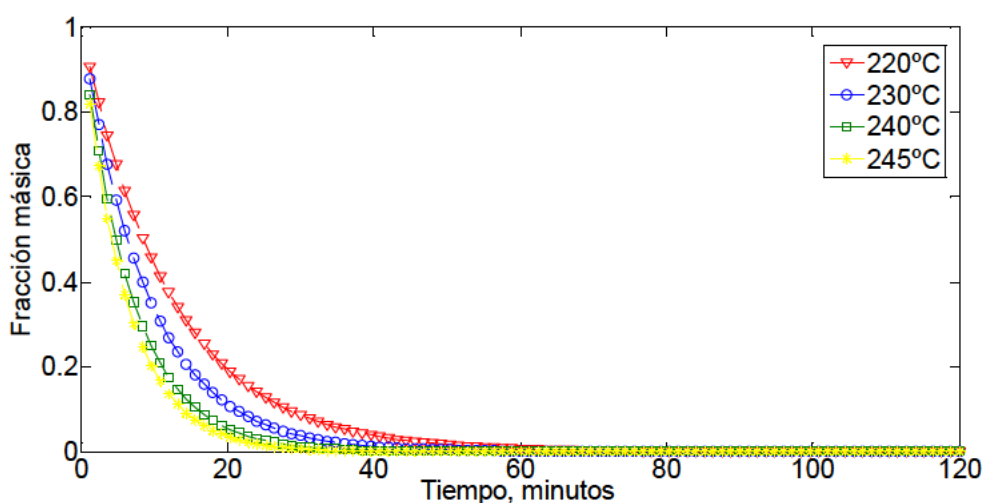


Figura 4.5-4 Evolución del lubricante, especie 1, para diferentes temperaturas, CT 5213

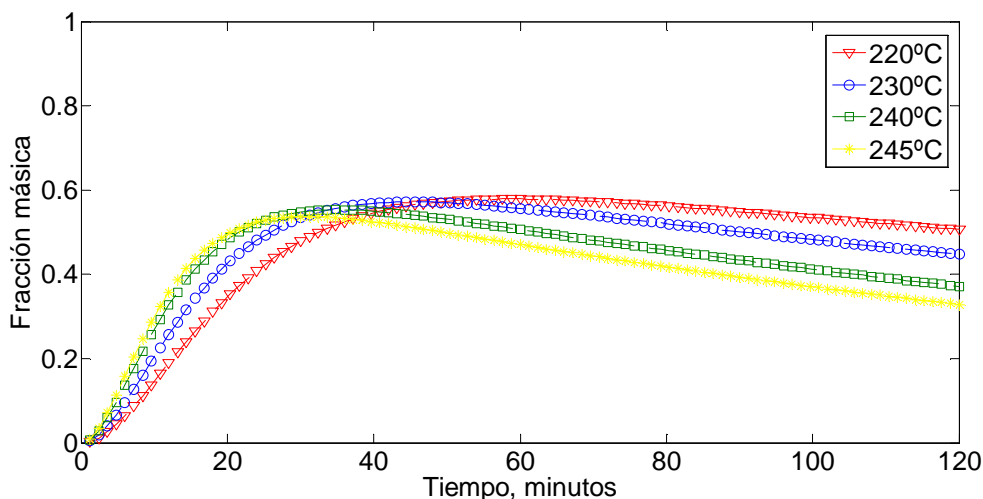


Figura 4.5-5 Evolución de los depósitos, especie 4, para diferentes temperaturas, CT 5213

La Figura 4.5-4 muestra la relación esperada entre la evolución del lubricante y la temperatura. Lógicamente, el aumento de la temperatura produce una degradación más rápida. Así, la relación entre las fracciones másicas a los 20 minutos para 240°C y 220°C es la mitad.

La Figura 4.5-5 muestra el efecto aparentemente contradictorio de la temperatura en la fracción másica de los depósitos: cuanto mayor es la temperatura menor es la fracción másica de dichos depósitos. Sin embargo, la contradicción desaparece cuando se añade el producto evaporado total, esta suma sí que aumenta con la temperatura. Estos resultados son bastante similares a los obtenidos por Diaby et al. [2010] para el escualeno.

La Figura 4.5-6 muestra la evolución de varios lubricantes a 245°C. Los resultados varían desde el CT 5126, el más resistente, al CT 5214, el menos resistente.

Finalmente, la Figura 4.5-7 muestra la evolución de los depósitos de los mismos lubricantes de la figura anterior. Las respuestas se pueden clasificar en dos grupos. En el primer grupo, CT 5113 y CT5126, las curvas son paralelas a partir de una hora, variando desde CT 5126, el más resistente también dentro de este grupo, al CT 5113, el menos resistente. En el segundo grupo, CT-5214, CT-5215 y CT-5213, las curvas también son paralelas a partir de una hora. CT 5214, a pesar de producir mayor cantidad de depósitos inicialmente, es el más resistente a partir de veinte minutos.

En el caso de contacto seco en un cojinete, la temperatura aumenta fuertemente y el lubricante debe soportar una temperatura elevada durante un intervalo muy corto de

tiempo. CT-5126 sería el más adecuado en esta situación, incluso muestra un comportamiento adecuado sometido a un calentamiento a largo plazo.

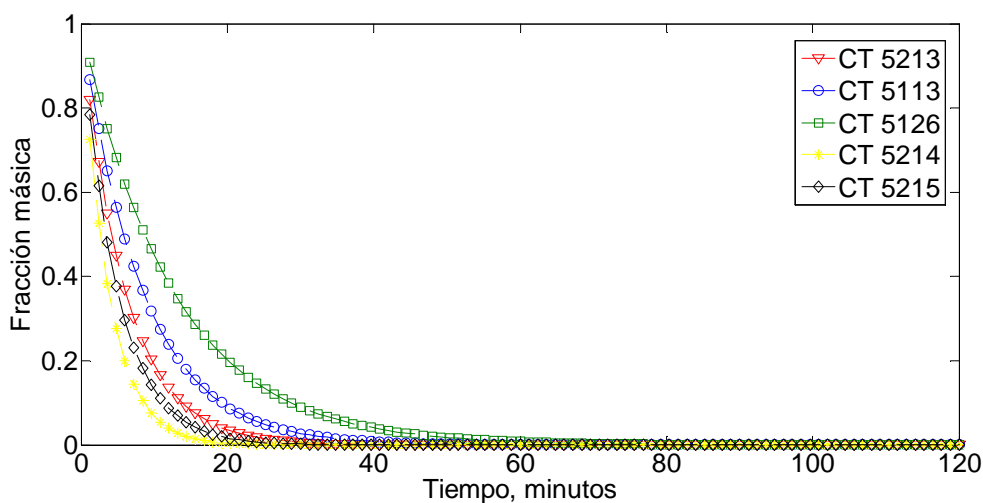


Figura 4.5-6 Evolución del lubricante a 245°C, especie 1, para diferentes aceites

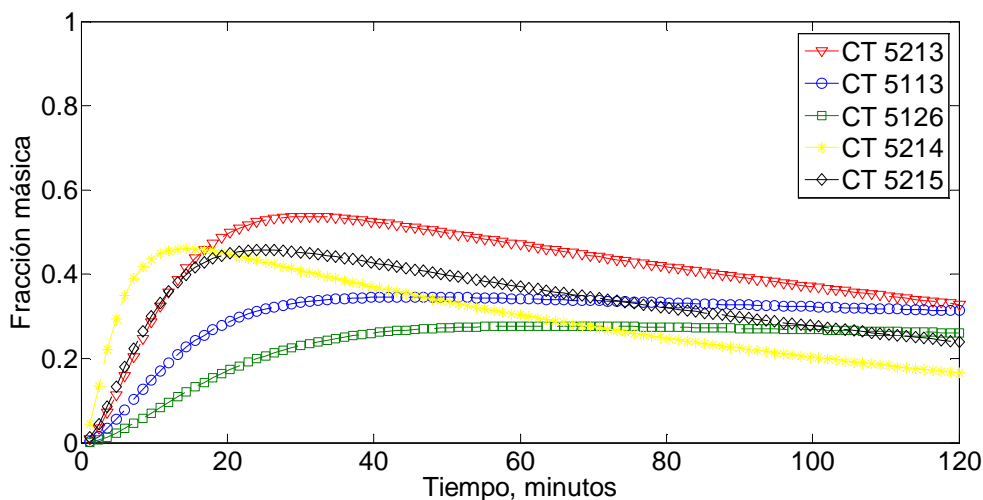


Figura 4.5-7 Evolución de los depósitos a 245°C, especie 4, para diferentes aceites

La resolución de los problemas de oxidación del lubricante a alta temperatura básico necesita tiempos de cálculo relativamente cortos. Este trabajo ha dado lugar artículo, "Numerical simulation of high temperature oxidation of lubricants by network method", que está en revisión en Chemical Engineering Science.

CAPÍTULO 5

EL PROGRAMA OXIPSIS_12

Una copia del archivo ejecutable del programa OXIPSIS_12 se incluye en el CD anexo a esta memoria.

5.1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de realizar numerosas simulaciones de los modelos objeto de esta tesis nos obligó a elaborar rutinas en MATLAB que realizan las distintas fases del proceso de simulación. Estas rutinas son especialmente útiles en la aplicación automática de la discretización espacial. Por un lado, en problemas no lineales o acoplados, un número reducido de celdas puede acarrear errores apreciables, pero sus tiempos de computación reducidos y la información cualitativa proporcionada permiten aumentar el rango de opciones de análisis facilitando la toma de decisiones, como la prueba de valores posibles de parámetros. Por otro lado, un número elevado de celdas, que implican tiempos de computación elevados, ofrece una precisión aceptable para dar fiabilidad a los resultados de la simulación. Tras la discretización, se requiere generar los circuitos correspondientes a las celdas básicas, propias de cada tipo de corrosión. Posteriormente y de forma análoga, se procede con las condiciones de contorno y con los valores de ciertos parámetros del programa de cálculo numérico usado, PSpice. Finalmente, la gran cantidad de resultados obtenidos precisa de una herramienta eficaz de post-procesado y representación gráfica para una interpretación rápida de la solución.

El cumplimiento de las anteriores especificaciones solo podía satisfacerse mediante un programa de computación que nos permitiera disponer de una plataforma potente para reducir los tiempos requeridos, tanto en el diseño y preparación de los modelos como en el procesamiento de los resultados de simulación. OXIPSIS_12 es el fruto de este trabajo. Las siglas de este acrónimo corresponden a 'Oxidation Processes Simulation Software', el número 12 hace referencia al año, 2012.

El programa, que contiene el archivo ejecutable 'OXIPSIS.exe', ha sido desarrollado en MATLAB y requiere la instalación de los siguientes componentes:

i) MCR, 'The Matlab Component Runtime MCR Library installer (MCRInstaller.exe), The MathWorks, Inc, MATLAB R14, (2005)' y

ii) el programa PSPICE, 'Microsim Corporation, PSpice Release 6.0., (1994)', cuyo ejecutable, 'pspice.exe', debe ser accesible en la siguiente ruta 'C:\OrCAD\OrCAD_10.5\tools\pspice\PSpice.exe'. Para facilitar lo más posible la extensión de su uso, la interfaz de usuario se ha elaborado en lengua inglesa. La instalación completa de MATLAB permite acceder directamente a los archivos de datos de simulación y manipularlos con toda la potencia gráfica y numérica del programa. El funcionamiento básico de OXIPSIS_12 se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 5.1-1.

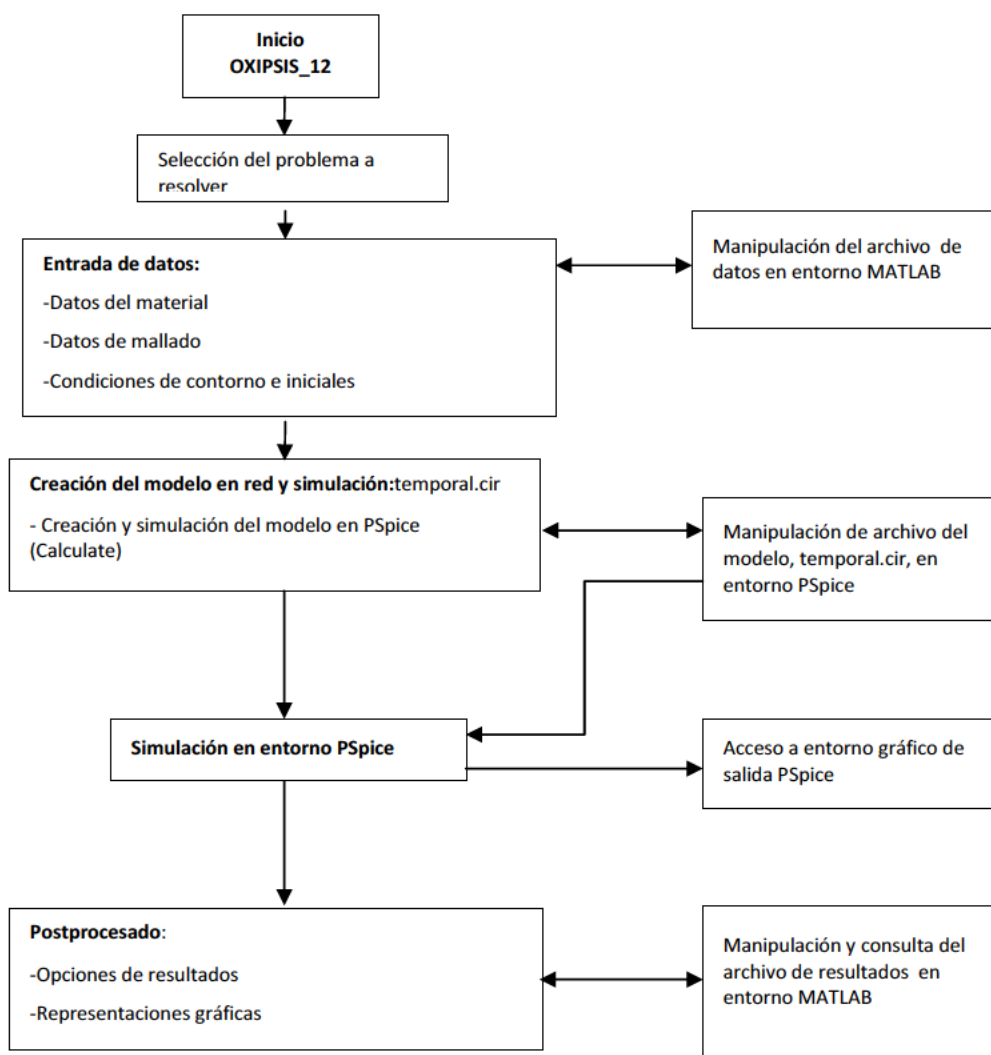


Figura 5.1-1 Diagrama de bloques de funcionamiento de OXIPSIS_12

5.2 ENTRADA DE DATOS

La pantalla inicial de OXIPSIS_12, cuyo anagrama es el de la Figura 5.2-1, muestra la selección del problema a resolver, Figura 5.2-2. Al seleccionar una opción de oxidación, muestra el formato del módulo de cálculo correspondiente a dicha opción, Figura 5.2-3. Todos los módulos tienen en común la barra de menús. Al pulsar 'File' se presenta un desplegable con las opciones clásicas siguientes:

- i) generar el modelo de un nuevo problema, 'New',
- ii) salvar el modelo con el que se está trabajando, 'Save',
- iii) cargar un modelo ya programado, 'Load' y
- iv) cargar un gráfico de resultados ya guardado, 'Load Figure', Figura 5.2-4.



Figura 5.2-1 Anagrama de OXIPSIS_12



Figura 5.2-2 Pantalla de inicio

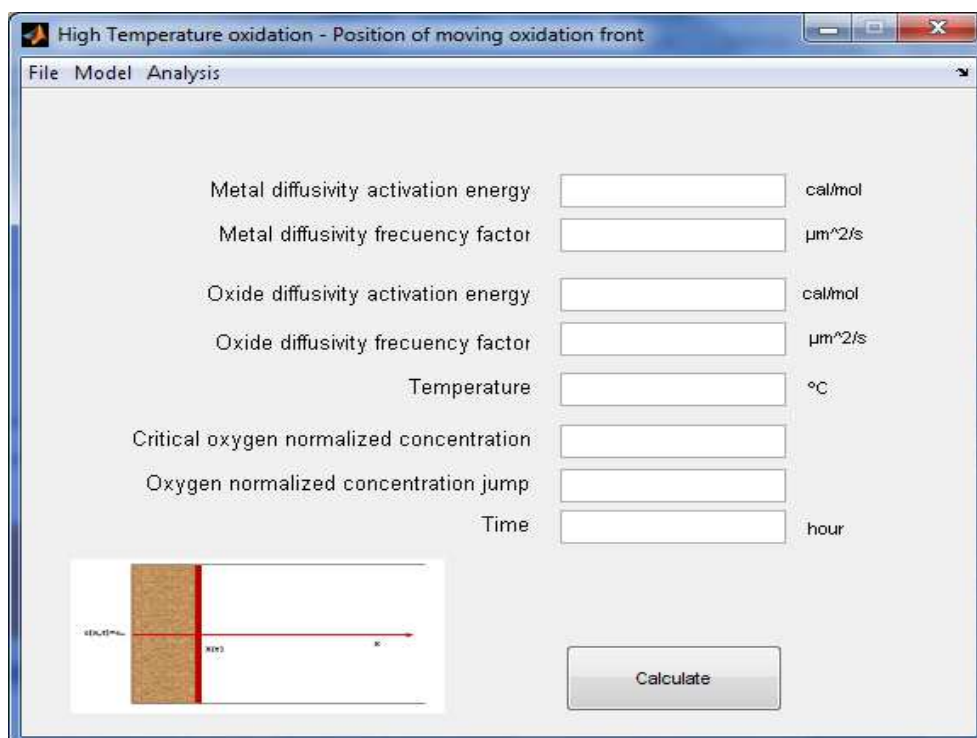


Figura 5.2-3 Módulo de cálculo

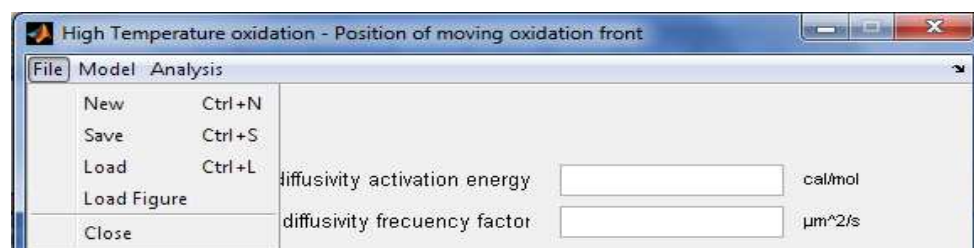


Figura 5.2-4 Funciones de gestión de archivos

La generación de un nuevo modelo da opción al usuario a asignar y guardar el nombre del mismo (ruta: 'File→New→Name, escribir nombre del modelo → Accept').

El procedimiento de creación del archivo en modo texto es una alternativa a la generación mediante la interfaz gráfica. Para usarla es necesaria la instalación de Matlab. Cualquier modo seleccionado para introducir los datos del modelo, gráfico o texto, permite realizar el cálculo y posterior post-proceso desde el programa OXIPSIS_12.

Cuando seleccionamos 'Open' se cargan los datos de un modelo completo y predefinido, con un nombre concreto. Este archivo puede ser editado directamente mediante la utilidad, ejecutable desde la aplicación Matlab.

La opción de interacción con el programa consiste en teclear la información en las casillas correspondientes. La información introducida puede ser de tipo alfanumérico, como el nombre de un archivo, o numérico, como características físicas o geométricas del medio. Se admiten números, constantes predefinidas, como pi, o expresiones en formato Matlab, como ' $6*\cos(\pi/360)$ '. Las unidades son las establecidas en cada módulo.

Al pulsar 'Model' se presenta un desplegable con las opciones clásicas siguientes:

- i) selección del módulo de oxidación a alta temperatura y, posteriormente, entre sus dos opciones de cálculo, determinación de la posición de la frontera móvil a un determinado tiempo, 'High temperatura oxidation -> Position of moving oxidation front', o evolución de la frontera móvil, 'High temperatura oxidation ->Evolution of moving oxidation front',
- ii) selección del módulo de oxidación de monóxido de carbono sobre platino, 'Carbon monoxide oxidation',
- iii) selección del módulo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido y, posteriormente, entre sus dos opciones de cálculo, distribución de las concentraciones de las especies, 'Carbon dioxide oxidation of mild Steel ->Distribution of species concentration', y predicción de la velocidad de corrosión, 'Carbon dioxide oxidation of mild Steel ->Corrosion rate prediction',
- iv) selección del módulo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico y, posteriormente, entre sus dos opciones de cálculo, distribución de las concentraciones de las especies, 'Pitting corrosion of mild Steel ->Distribution of species concentration', y predicción de la velocidad de corrosión, 'Pitting corrosion of mild Steel ->Corrosion rate prediction', y
- v) selección del módulo de oxidación de lubricante a alta temperatura, 'Lubricant oxidation at high temperature', Figura 5.2-5.

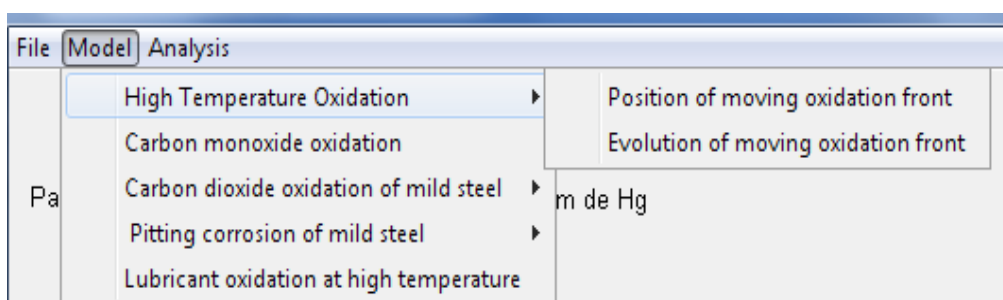


Figura 5.2-5 Funciones de modelo

Al pulsar 'Analysis' se presenta un desplegable con las opciones clásicas siguientes:

- i) opciones, 'Options',
- ii) opciones avanzadas, 'Advanced options,' y
- iii) opciones de representación gráfica, 'Figure options', Figura 5.2-6.

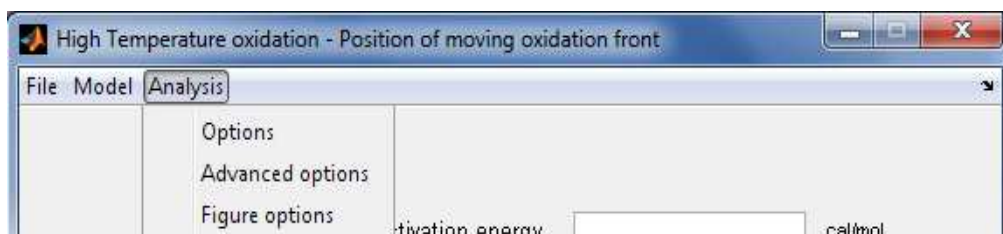


Figura 5.2-6 Funciones de análisis

Al pulsar 'Analysis->Options' se presenta una ventana que permite establecer el número de elementos de volumen para los problemas seleccionados y la longitud de los mismos, Figura 5.2-7. Esta versión solo incorpora modelos 1D, aunque el código ha sido estructurado para la ampliación a 2D.

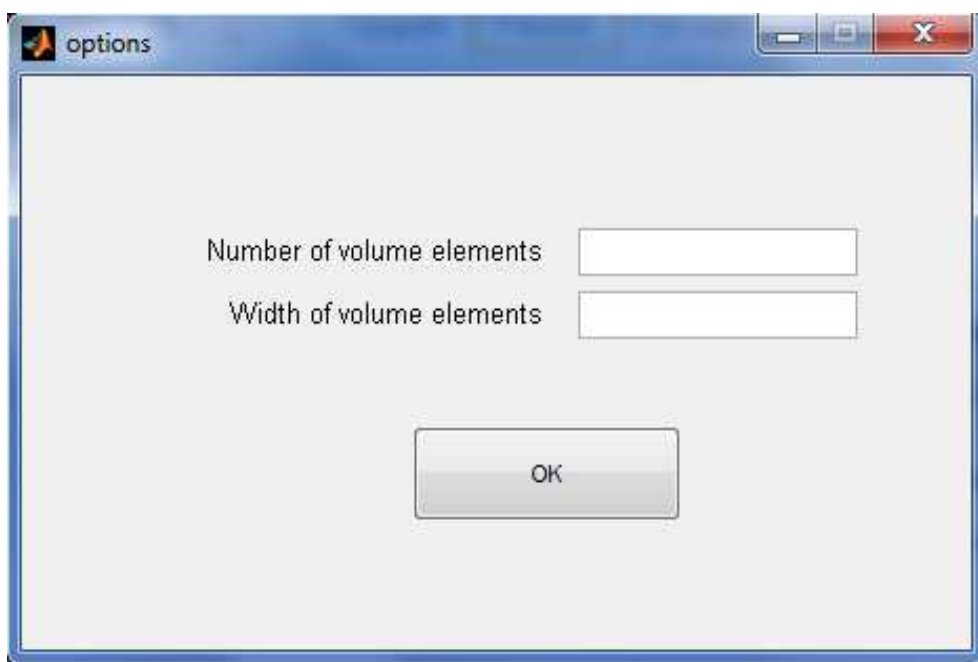


Figura 5.2-7 Ventana de opciones

Al pulsar 'Analysis->Advanced options' se presenta una ventana que permite elegir entre las siguientes opciones, Figura 5.2-8:

- 'Number of decimal', referida a parámetros internos del programa Matlab, establece un compromiso entre la precisión de los resultados y el tiempo de computación,
- 'RELTOL' (relative tolerance), referida a parámetros internos del programa PSpice, establece un compromiso entre la precisión de los resultados y el tiempo de computación,
- 'Zero resistance', referida a parámetros de los circuitos del programa PSpice, establece el valor para una resistencia de un valor muy pequeño para estabilizar los circuitos programados
- 'Infinite resistance', referida a parámetros de los circuitos del programa PSpice, establece un valor alto para una resistencia que permite la continuidad en corriente continua del modelo en red.
- 'NUMDGT' (number of digits), referida a parámetros internos del programa PSpice, define el número de cifras significativas con las que se escriben los resultados tabulados del archivo de salida de PSpice.

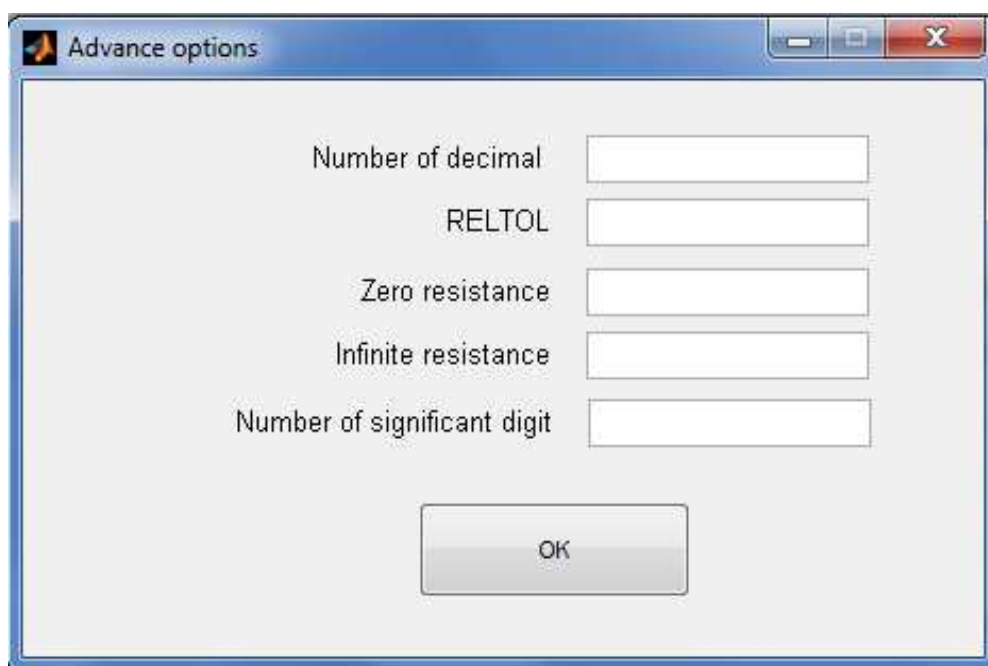


Figura 5.2-8 Ventana de opciones avanzadas

Al pulsar 'Analysis->Figure options' se presenta una ventana que permite establecer el color que representa gráficamente a cada variable, Figura 5.2-9.

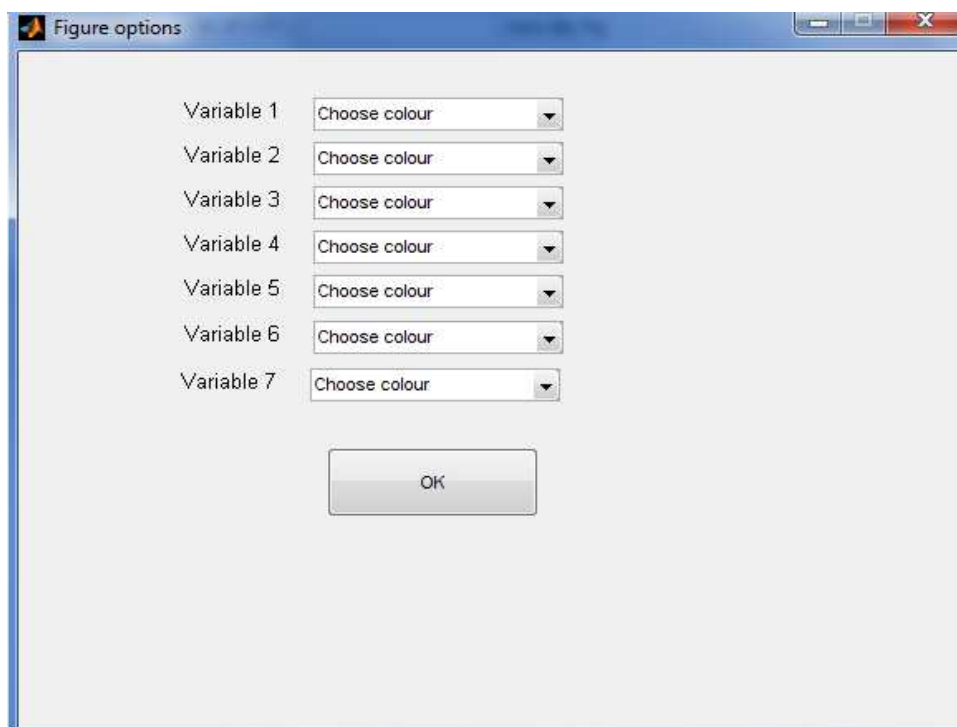


Figura 5.2-9 Ventana de opciones de gráficos

5.3 TIPOS DE MÓDULOS DE CÁLCULO

A continuación se va a proceder a describir cada uno de los módulos individuales, ya que al resolver problemas diferentes no presentan ventanas de datos de entrada comunes.

5.3.1 Módulo de oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica

El primer módulo, correspondiente al problema de oxidación a alta temperatura, permite utilizar dos tipos de ventanas. En una se puede calcular la posición de la frontera móvil para un determinado tiempo, Figura 5.2-3, y en la otra la evolución de dicha frontera, Figura 5.3-1.

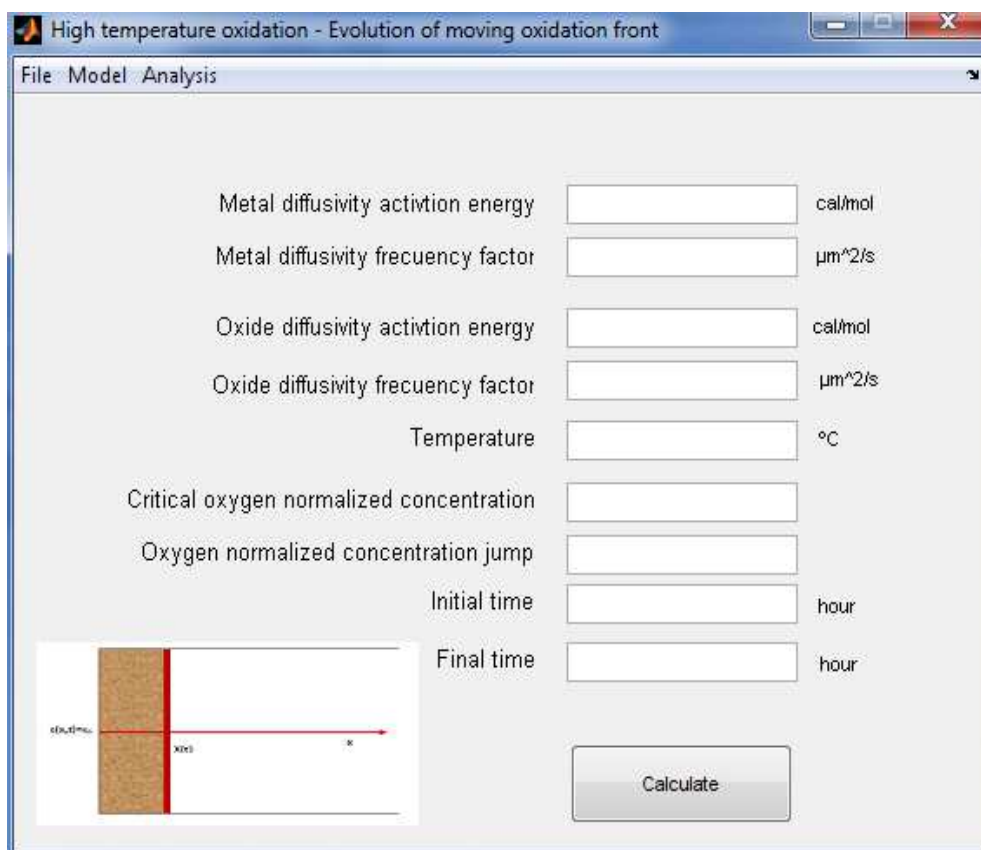


Figura 5.3-1 Ventana del modelo de oxidación de alta temperatura – evolución de la frontera móvil de oxidación

Primero se introducen los datos necesarios para el cálculo de las difusividad, para el estado inicial del material y su estado oxidado. Por otro lado, debe introducirse la temperatura, concentración crítica a la cual se produce la oxidación y el salto de concentración que se produce en la frontera.

La opción de ventana que calcula la posición de la frontera móvil a un tiempo determinado requiere como dato el tiempo. La segunda ventana, que calcula la evolución de la frontera móvil, requiere como dato el tiempo inicial y el final.

Una vez se ejecuta el módulo se obtienen los resultados en forma de gráfica, Figuras 5.3-2 y 5.3-3. En ellas se puede observar tanto la evolución de la frontera móvil como su posición para un tiempo determinado.

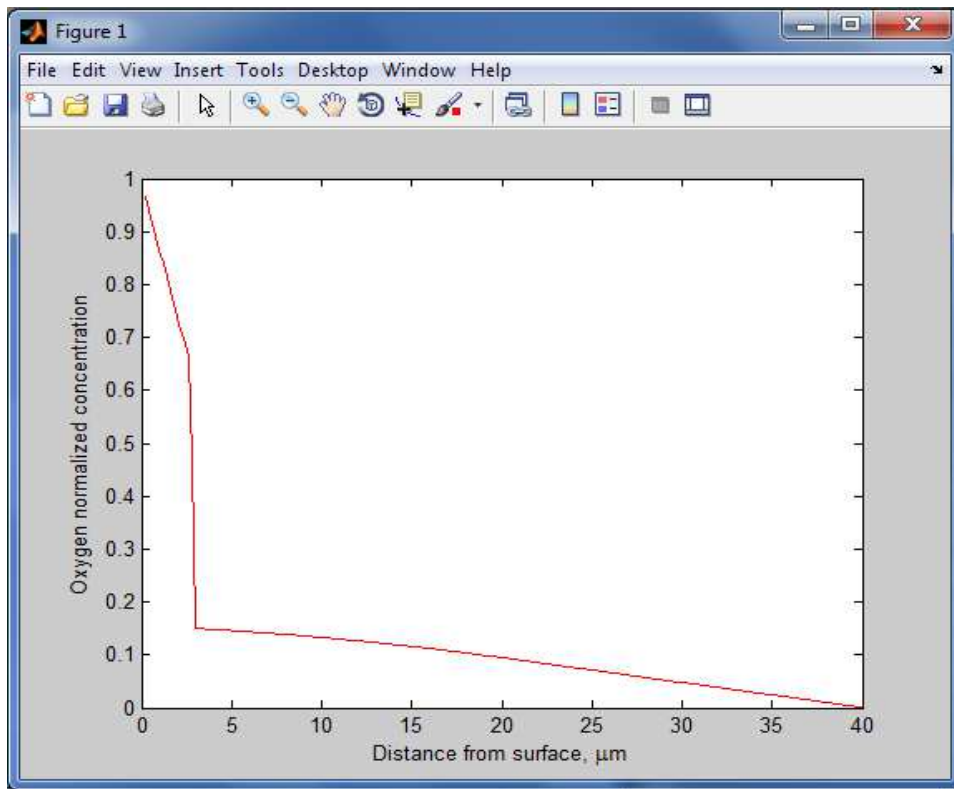


Figura 5.3-2 Ventana de representación gráfica –Posición de la frontera móvil a un determinado tiempo

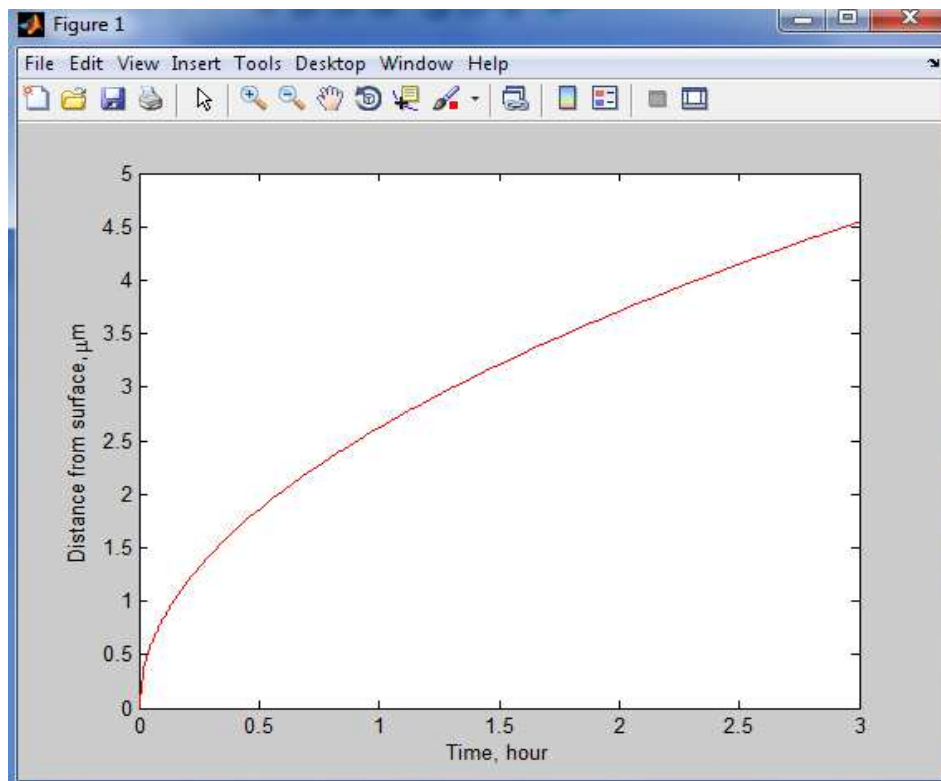


Figura 5.3-3 Ventana de representación gráfica – Evolución de la frontera móvil

5.3.2 Módulo de oxidación del monóxido de carbono sobre platino

El segundo módulo corresponde al problema de oxidación del monóxido de carbono sobre platino, Figura 5.3-4.

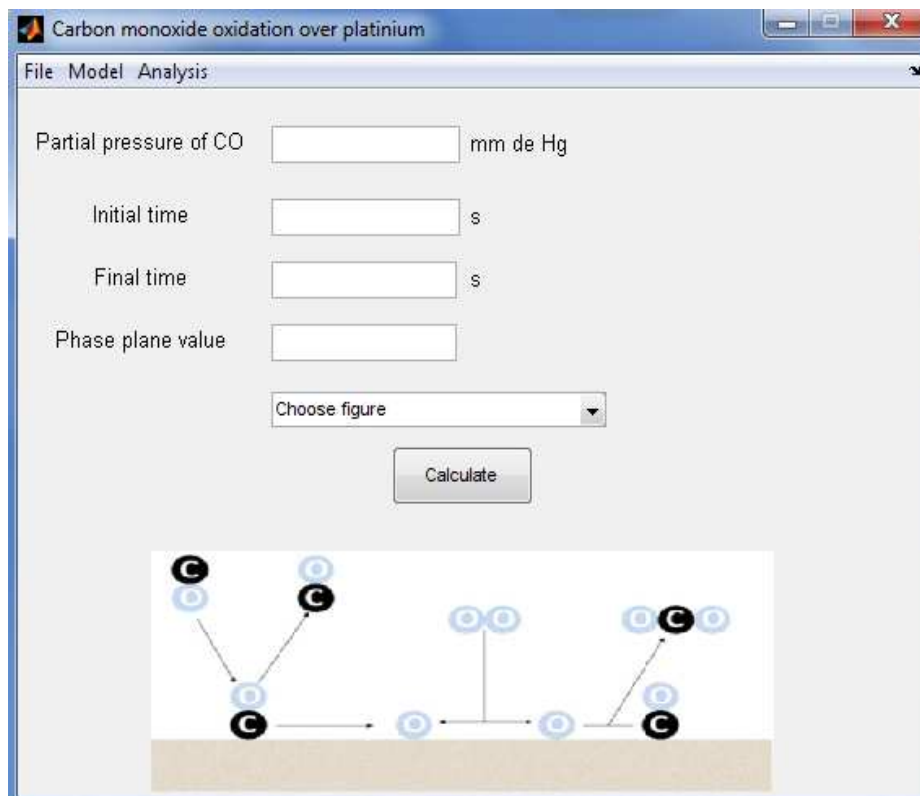


Figura 5.3-4 Ventana del modelo de oxidación del monóxido de carbono sobre platino

En este caso, se deben indicar los datos de presión parcial del monóxido de carbono, el valor para el cálculo del plano de fases y el tiempo inicial y final para los que se calcula la evolución de cada una de las variables.

El módulo permite seleccionar la evolución de la variable a representar, la evolución de todas las variables en común, el espacio de variables, el mapa logístico y el plano de fases.

Una vez se ejecuta el módulo se obtienen los resultados en forma de gráfica, Figura 5.3-5 a 5.3-9. En ellas se pueden observar ejemplos de las opciones seleccionables.

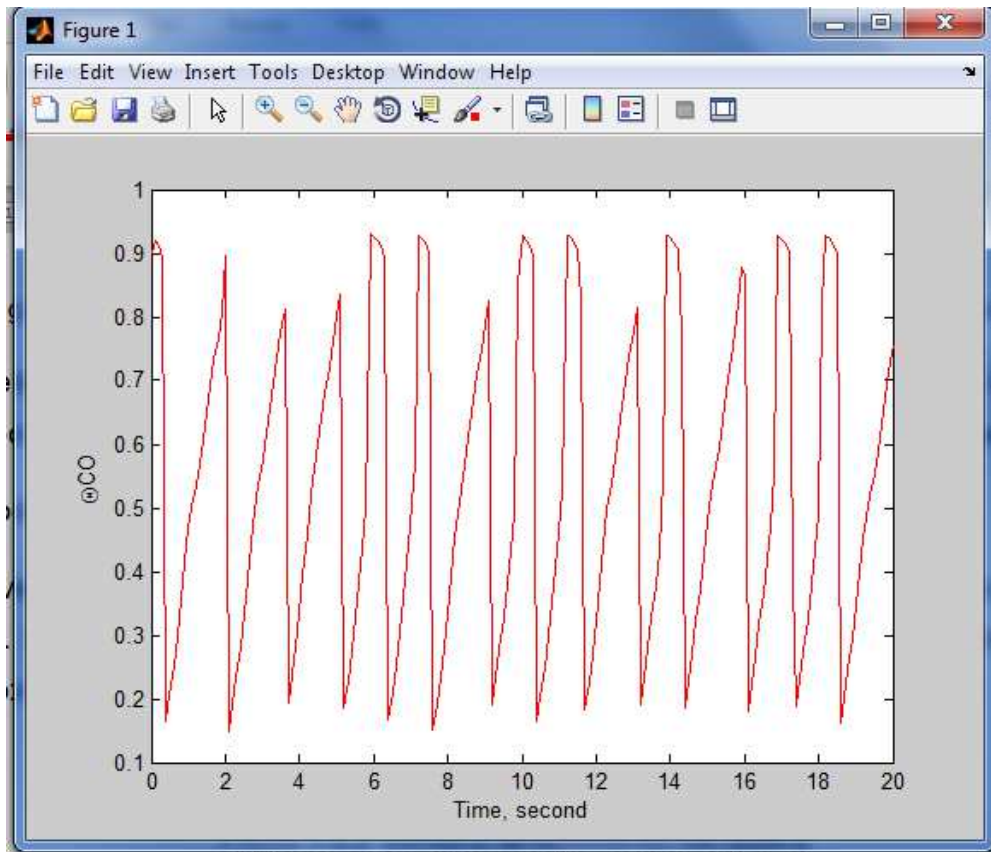


Figura 5.3-5 Ventana de representación gráfica – Evolución de la cobertura fraccional del monóxido de carbono

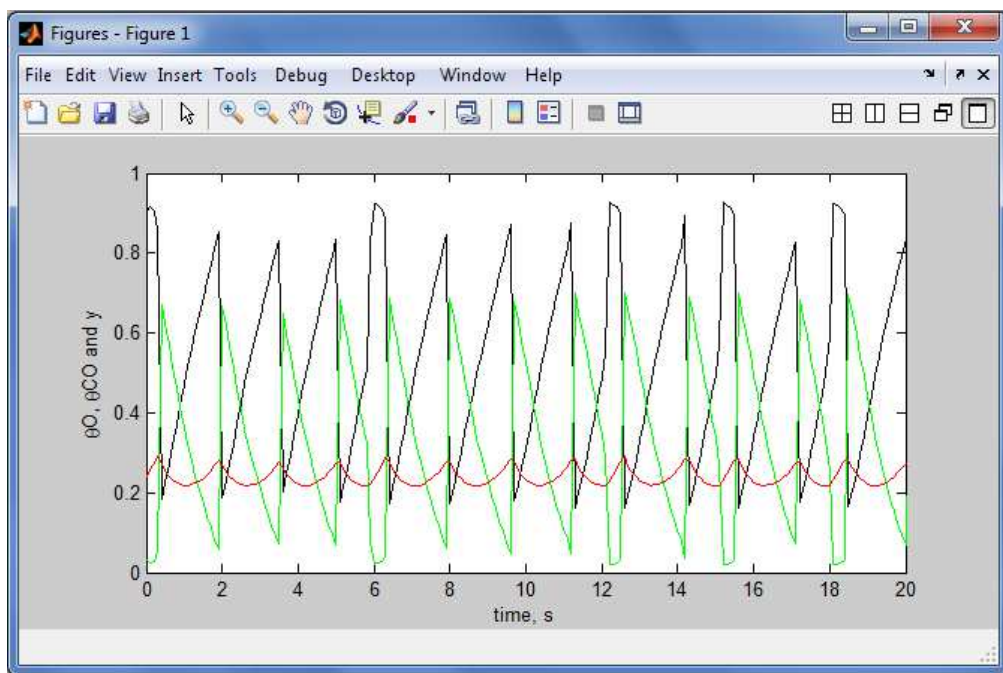


Figura 5.3-6 Ventana de representación gráfica – Evolución de la cobertura fraccionales y de la densidad adimensional

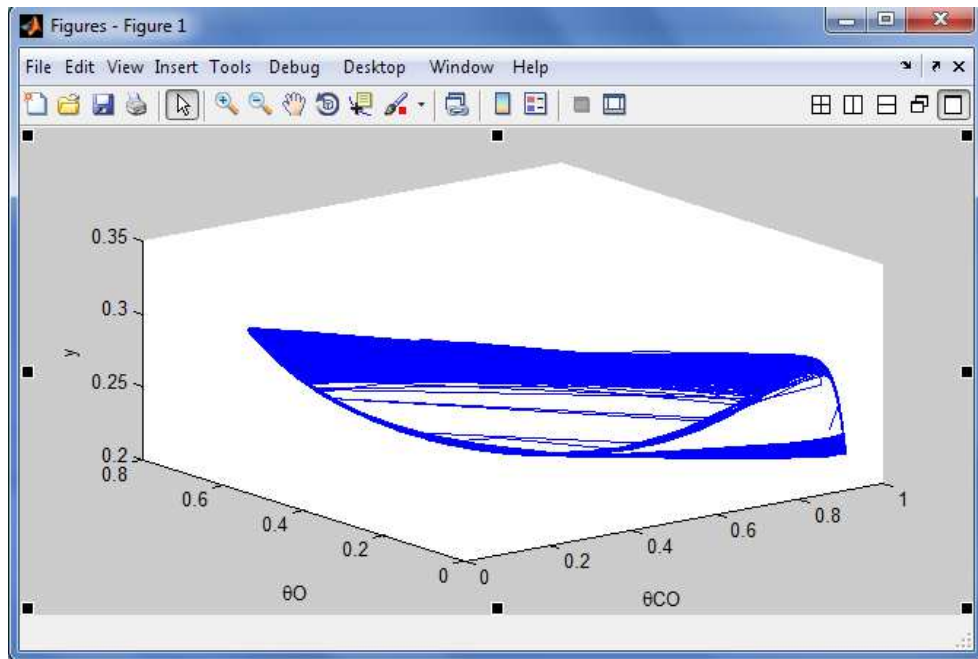


Figura 5.3-7 Ventana de representación gráfica – Espacio de variables

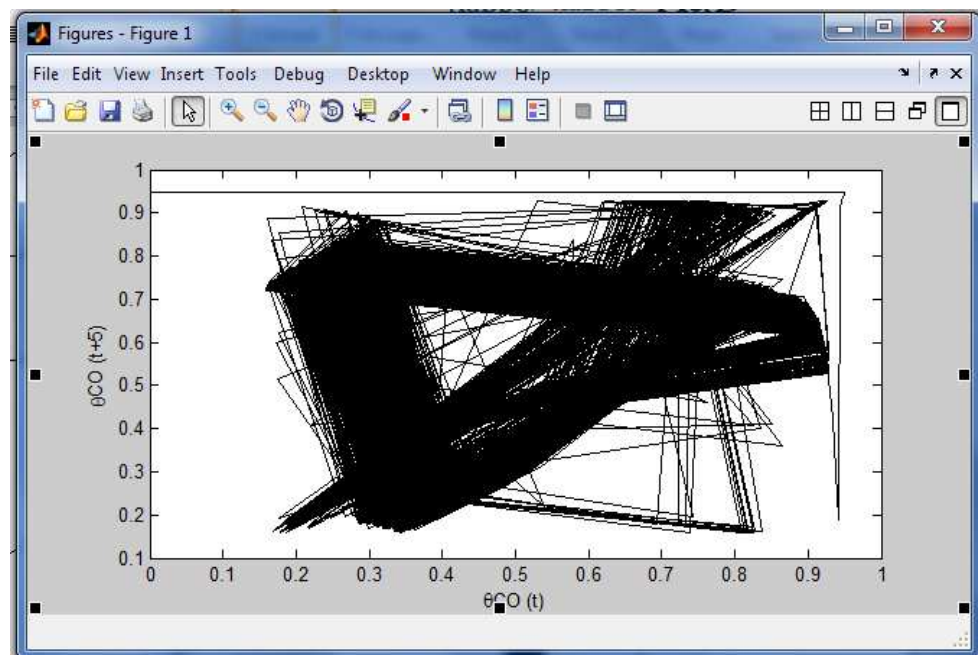


Figura 5.3-8 Ventana de representación gráfica – Plano logístico

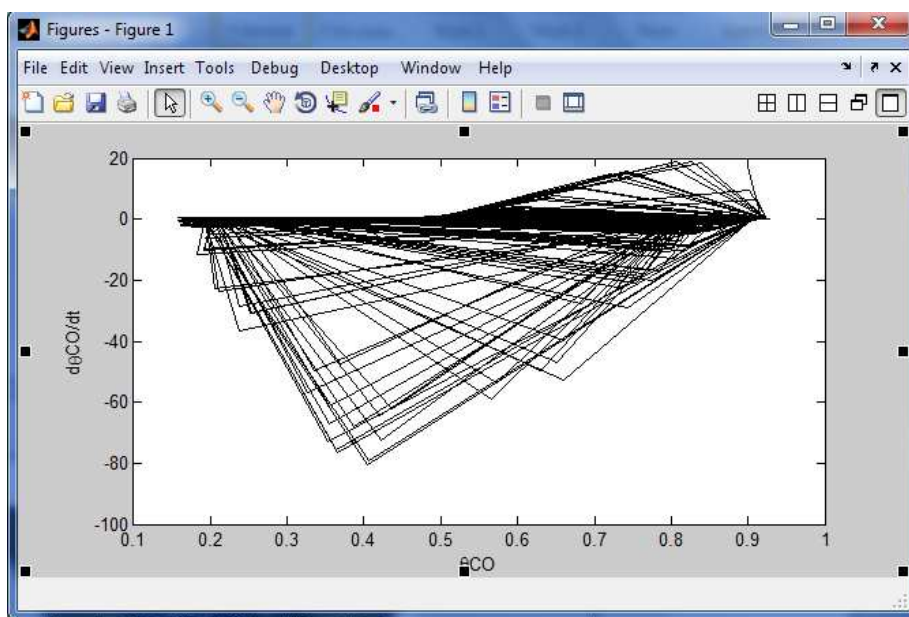


Figura 5.3-9 Ventana de representación gráfica – Plano de fases

5.3.3 Módulo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido

El tercer módulo corresponde al problema de oxidación acuosa del hierro en medio ácido, que establece también dos tipos de ventanas. En una se puede calcular la distribución espacial de las concentraciones de las especies, Figura 5.3-10, y en la otra la evolución de la corrosión en función de los factores ambientales, Figura 5.3-11.

Figura 5.3-10 Ventana del modelo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido – Distribución de las especies

Carbon dioxide oxidation of mild steel - Corrosion velocity

File Model Analysis

Calculation parameters

Temperature range °C

pH range

Flow velocity m/s

Partial pressure CO2 range bar

Pressure bar

Diameter m

Choose figure

Choose figure

Calculate

Figura 5.3-11 Ventana del modelo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido – Predicción de la corrosión

La opción de ventana que permite calcular la distribución espacial de las concentraciones requiere introducir los datos de temperatura, presión, pH, velocidad de flujo, presión parcial del dióxido de carbono y diámetro de la tubería. Esta opción permite seleccionar la distribución de las concentraciones de las especies, así como la desviación de las mismas respecto de la concentración en el seno de la disolución.

Una vez se ejecuta el módulo, dentro de esta opción, se obtienen dos tipos de resultados:

- Las concentraciones o su desviación, Figura 5.3-12
- La velocidad de corrosión para los datos introducidos

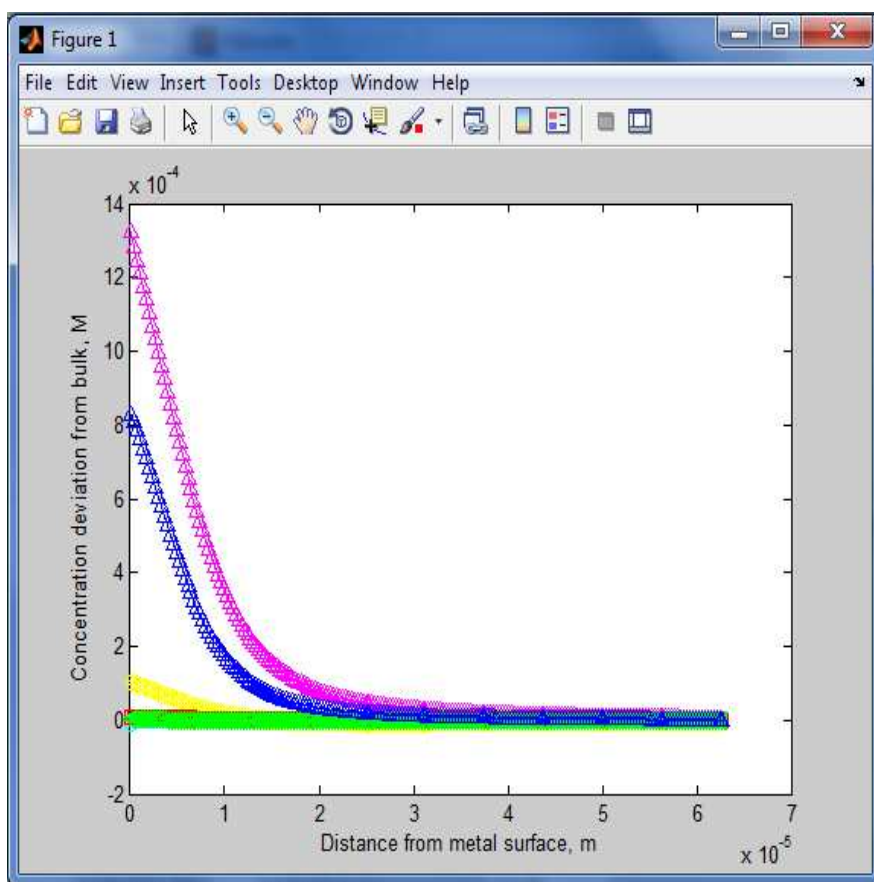


Figura 5.3-12 Ventana de representación gráfica – Distribución de la desviación de las especies respecto del seno de la disolución

La opción de ventana que permite calcular la evolución de la corrosión requiere introducir los intervalos de pH, presión parcial de dióxido de carbono, velocidad de flujo y temperatura en los que se quiere calcular la velocidad de corrosión, así como la presión y el diámetro de la tubería.

Una vez se ejecuta el módulo, dentro de esta opción, se obtiene la superficie que representa la relación entre la evolución de la corrosión con dos de las variables ambientales, Figura 5.3-13.

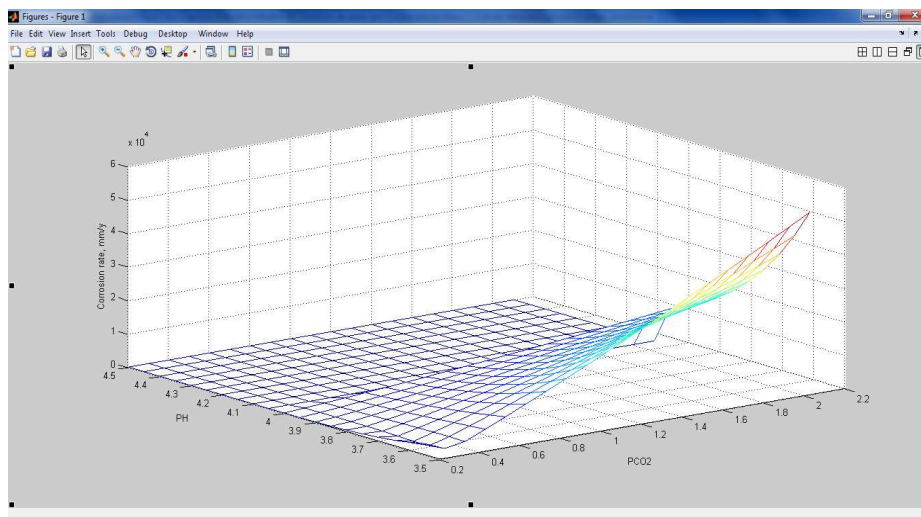


Figura 5.3-13 Ventana de representación gráfica – Espacio de evolución de la corrosión

5.3.4 Módulo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico

El cuarto módulo corresponde al problema de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico, que establece también dos tipos de ventanas. En una se puede calcular la distribución espacial de las concentraciones de las especies, Figura 5.3-14, y en la otra la evolución de la corrosión en función de los factores ambientales, Figura 5.3-15.

Figura 5.3-14 Ventana del modelo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico – Distribución de las especies

Figura 5.3-15 Ventana del modelo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico
– Predicción de la corrosión

La opción de ventana que permite calcular la distribución espacial de las concentraciones requiere introducir los datos de temperatura, pH, anchura de la picadura, profundidad de la picadura, concentración del oxígeno en el seno de la disolución, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución y coeficiente de permeabilidad. Esta opción permite seleccionar la distribución de las concentraciones de cada una de las especies, así como la desviación de las mismas respecto de la existente en el seno de la disolución.

Una vez se ejecuta el modulo, dentro de esta opción, se obtienen dos tipos de resultados:

- Las concentraciones o su desviación, Figura 5.3-16
- Distribución del potencial
- Velocidad de corrosión

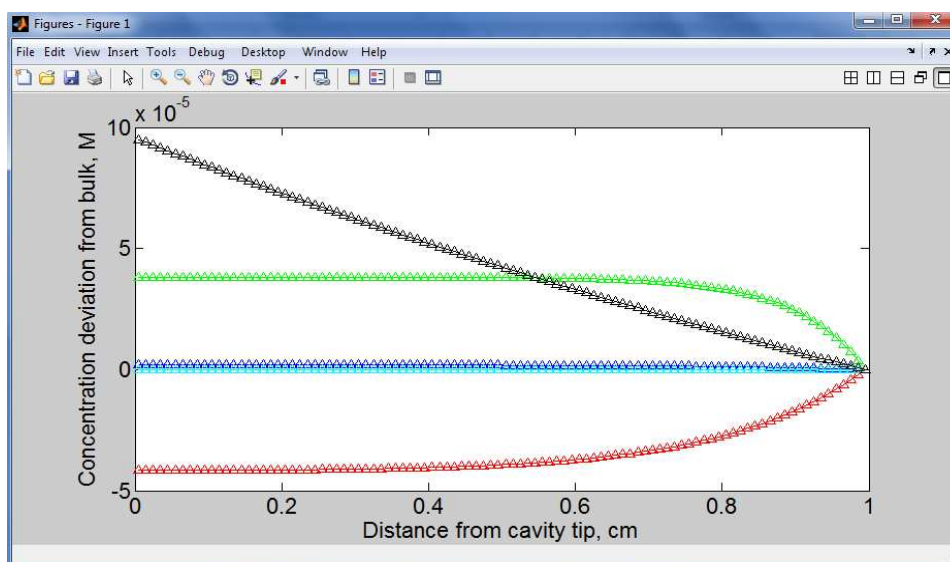


Figura 5.3-16 Ventana de representación gráfica – Distribución de la desviación de las especies respecto del seno de la disolución

La opción de ventana que permite calcular la evolución de la corrosión requiere introducir los intervalos de pH, temperatura y concentración del oxígeno en el seno de la disolución, así como anchura de la picadura, profundidad de la picadura, concentración de cloruro sódico en el seno de la disolución y coeficiente de permeabilidad.

Una vez se ejecuta el módulo, dentro de esta opción, se obtiene la superficie que representa la relación entre la evolución de la corrosión con dos de las variables ambientales, Figura 5.3-17.

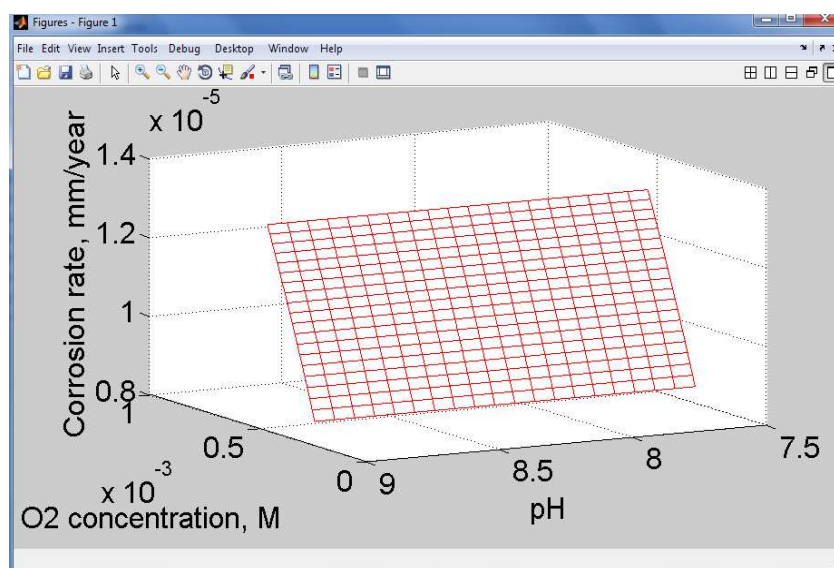


Figura 5.3-17 Ventana de representación gráfica – Espacio de evolución de la corrosión

5.3.5 Módulo de oxidación de lubricante a alta temperatura

El quinto módulo corresponde al problema de oxidación de lubricante a alta temperatura, Figura 5.3-18.

Figura 5.3-18 Ventana del modelo de oxidación de lubricante a alta temperatura

Este módulo requiere introducir los datos de energía de activación, factor de frecuencia, temperatura del proceso y porcentaje de antioxidante utilizado. Con estos datos se pueden calcular las constantes de velocidad que determinan la formación de las especies oxidadas y la velocidad de evaporación de cada una de las especies.

Una vez ejecutado el módulo se pueden representar gráficamente la evolución de una especie por separado o de todas, Figura 5.3-19.

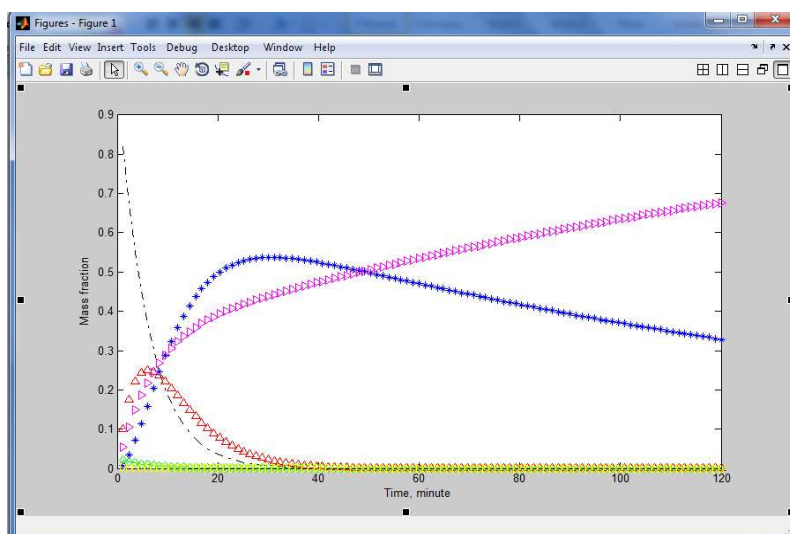


Figura 5.3-19 Ventana de representación gráfica de la evolución de todas las especies

5.4 SIMULACIÓN Y RESULTADOS

5.4.1 Simulación con PSpice

El explorador de archivos de Windows permite acceder al entorno PSpice y editar el archivo de texto correspondiente al modelo. En la carpeta TEMPORAL 'temp', ubicada en el mismo directorio donde está instalada la aplicación OXIPSIS_12, se encuentran los archivos de los modelos, con extensión '.CIR', y los archivos de salida de resultados, con extensión '.OUT'. Cada problema genera dos archivos con los datos del modelo, uno con extensión '.CIR', con el nombre del modelo, y otro denominado 'temporal.cir'. La simulación del modelo siempre se realiza sobre el 'temporal.cir' por lo que los resultados de la simulación siempre se graban en el archivo 'temporal.out'. De esta manera siempre quedan guardados los archivos de datos de los modelos originales. Todos los archivos '.CIR' se pueden manipular directamente en el entorno PSpice, lo que permite generar nuevos archivos 'temporal.out' de versiones modificadas del modelo mediante este software.

El uso del entorno gráfico PSpice requiere añadir al archivo de texto del modelo, de extensión '.CIR', una nueva línea '.PROBE' para que la simulación guarde todos los resultados en un nuevo archivo de extensión '.DAT'.

El entorno de simulación de PSpice, mostrado en la figura 5.4-1, es una pantalla dividida en tres zonas. En la más grande se pueden visualizar el archivo de texto del modelo y los resultados gráficos de la simulación, opción '.PROBE'. En la zona izquierda inferior de la pantalla se muestran los resultados de la verificación del modelo y los posibles errores de sintaxis o fallos de convergencia de la simulación. En la zona inferior derecha aparece la información sobre el tiempo de computación transcurrido y el tiempo restante de simulación.

PSpice integra una herramienta potente de representación gráfica que permite mostrar tensiones eléctricas, corrientes y cualquier tipo de función u operación entre estas magnitudes durante el proceso de simulación. Para usar esta opción debe accederse al programa desde fuera de OXIPSIS_12, aprovechando los modelos generados, ya que la simulación a través de OXIPSIS_12 no da acceso a resultados parciales y cierra PSpice una vez acabada la simulación.

El acceso a los datos generados por los módulos pertenecientes a OXIPSIS_12 tiene lugar a través del botón 'Calculate' de cada uno de los módulos.

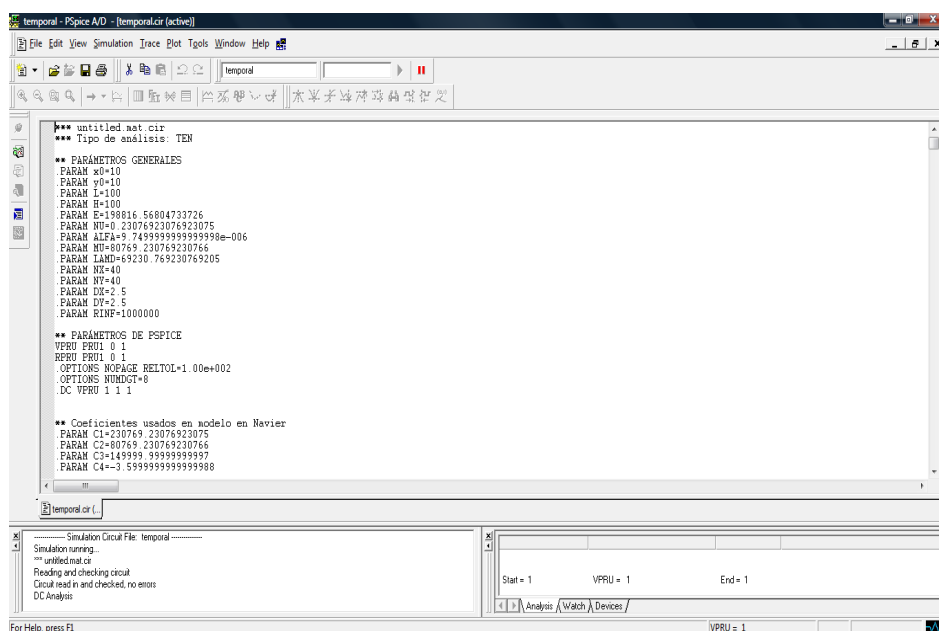


Figura 5.4-1 Ambiente de simulación de PSpice

5.4.2 Opciones de representación gráfica

Cada uno de los módulos ejecutados nos muestra los resultados de forma gráfica. La Figura 5.4-2 muestra la pantalla de representación gráfica común a todos los módulos. Al pulsar 'File' se presenta un menú desplegable donde cabe destacar las opciones más importantes: i) abrir una gráfica ya guardada, 'Open', ii) salvar la gráfica realizada, 'Save' y iii) imprimir la gráfica, 'Print', Figura 5.4-3.

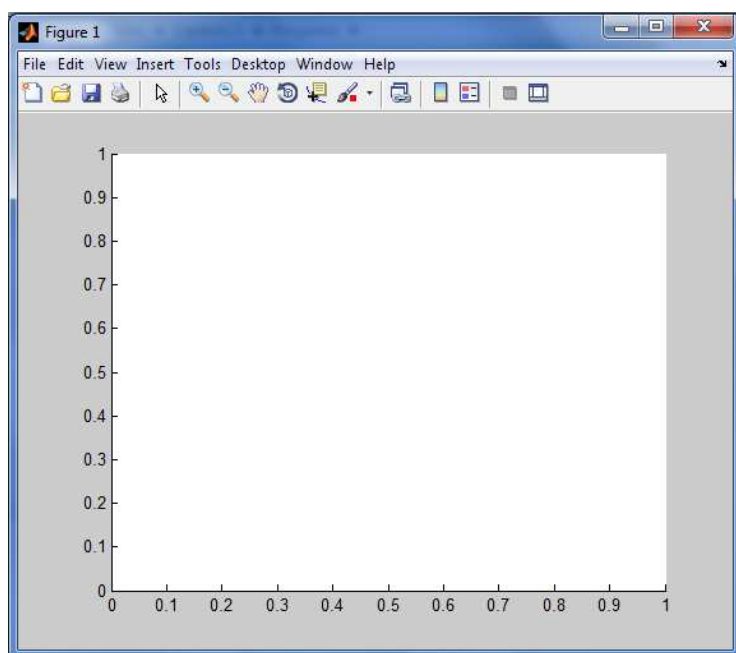


Figura 5.4-2 Ventana de representación gráfica

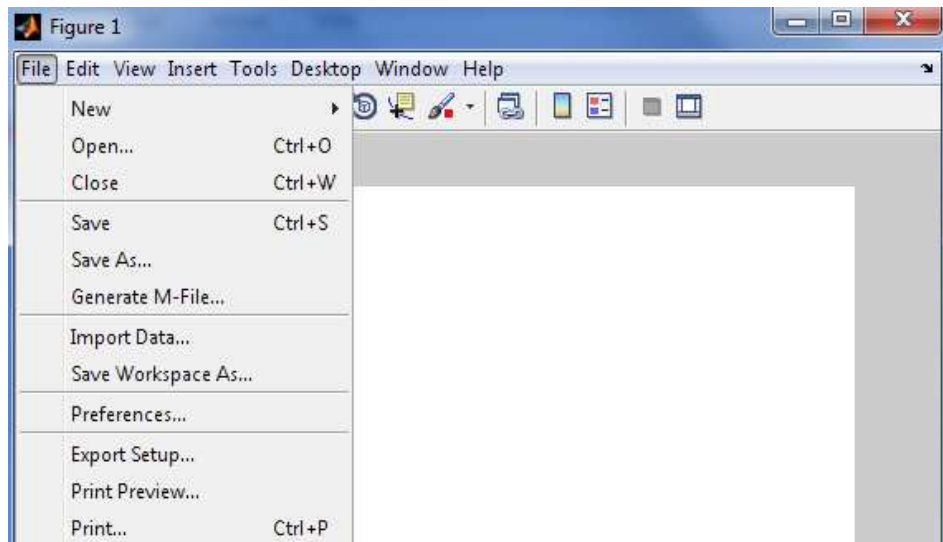


Figura 5.4-3 Funciones de archivo de la representación gráfica

Al pulsar 'Edit' aparece un menú desplegable donde cabe destacar las opciones más importantes: i) copiar la figura, 'Copy figure', ii) propiedades de la figura, 'Figure properties', iii) propiedades de los ejes y etiquetado de los mismos, 'Axesproperties', y iv) selección del color, 'color map', Figura 5.3-4.

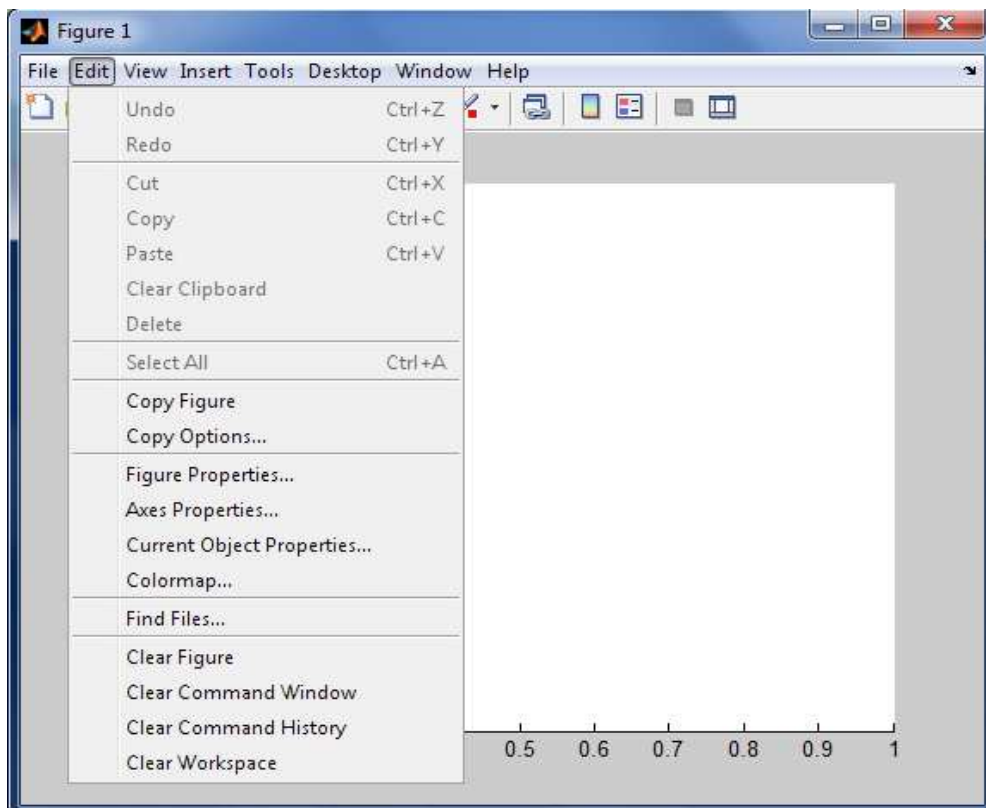


Figura 5.4-4 Funciones de edición de la representación gráfica

Al pulsar 'Insert' se presenta un desplegable donde cabe destacar las opciones más importantes: i) etiquetado del eje X, 'X label', ii) etiquetado del eje Y, 'Y label', iii) etiquetado del eje Z, 'Z label', iv) Leyenda del gráfico, 'Legend', y v) selección del color de cada una de las líneas, 'Colorbar', Figura 5.3-5.

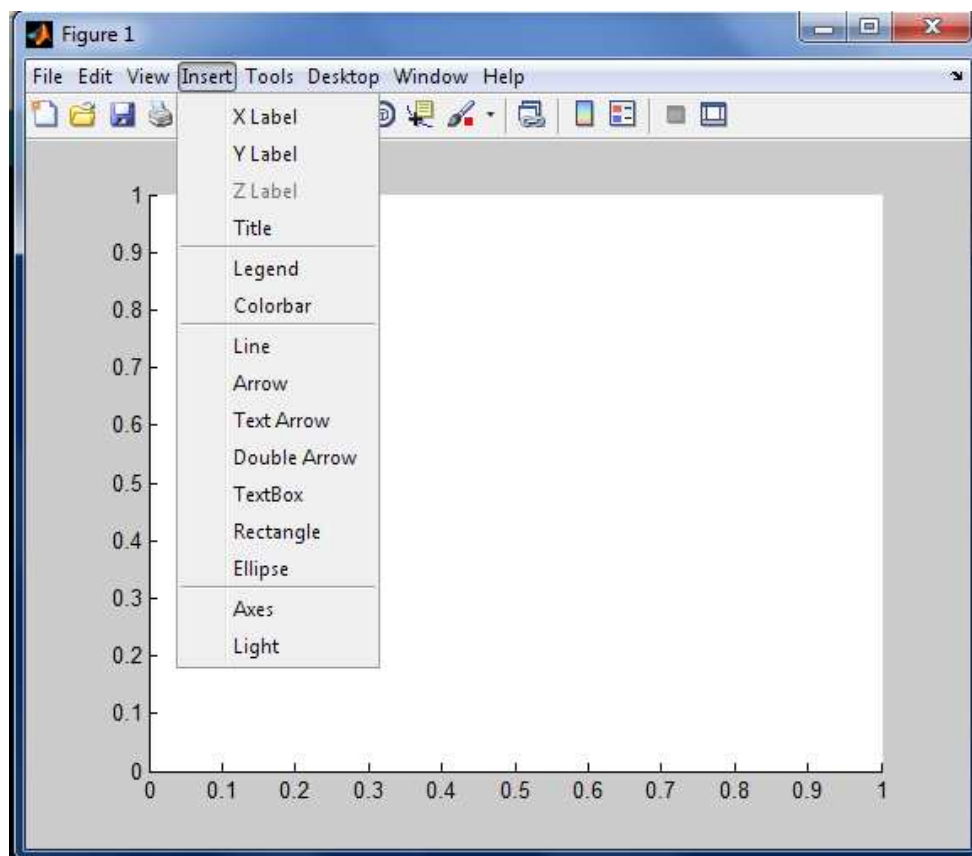


Figura 5.4-5 Funciones de inserción de la representación gráfica

Al pulsar 'Tools' se presenta un desplegable donde cabe destacar las siguientes opciones más importantes: i) edición de cada uno de los puntos, 'Edit plot', ii) zoom, con 'Zoom in' y 'Zoom out', y iii) girar figuras 3D, 'Rotate 3D', Figura 5.3-6.

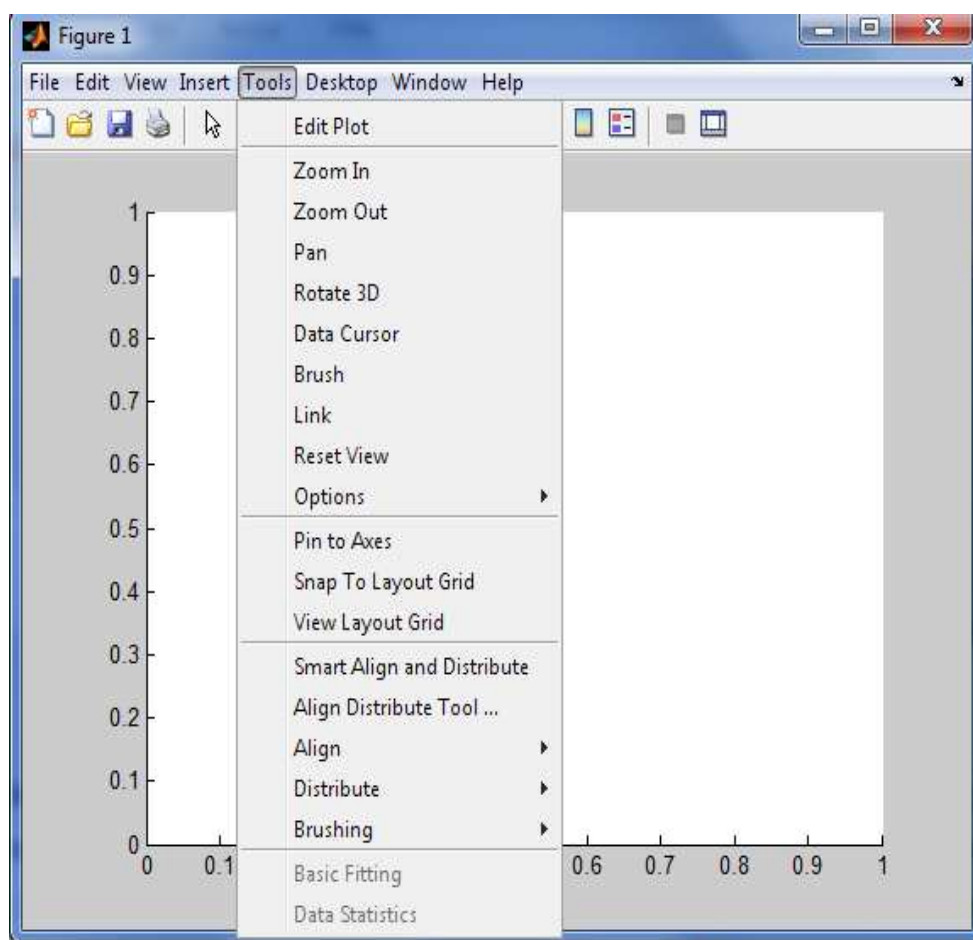


Figura 5.4-6 Funciones de herramientas de la representación gráfica

SÍNTESIS DE LAS CONTRIBUCIONES Y CONCLUSIONES

Las contribuciones y conclusiones de esta memoria se pueden sintetizar en los siguientes puntos:

1. En relación con la estructura de las ecuaciones de gobierno en los procesos de oxidación

Tras una revisión exhaustiva del estado del arte en esta materia, se ha sistematizado la formulación de los procesos de oxidación, dado que en la bibliografía accesible se abordan solamente problemas particulares de oxidación. Se ha tratado de distinguir los procesos comunes en los sistemas estudiados y, tras un posterior desarrollo, se han completado las ecuaciones de gobierno de cada uno de los casos estudiados. Así, en el modelo de oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica se han desarrollado unas ecuaciones equivalentes a las ecuaciones de Ding y Lagoudas [1998] y Lagoudas et al. [1995]. En el modelo de oxidación del monóxido de carbono sobre platino se han desarrollado las ecuaciones equivalentes a las ecuaciones de Keren y Sheintuch [2000], Collins et al. [1987] y Sales et al. [1982]. En el modelo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido se han desarrollado las ecuaciones equivalentes a las ecuaciones de Kun-Lin [2004], Nesic et al [2001 y 2003], Nesic y Lee [2003] y Nordsveen et al [2003]. En el modelo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico se han desarrollado las ecuaciones equivalentes a las ecuaciones de Sharland y Tasker [1988], de Sharland [1988], Walton [1990] y Engelhard et al. [2008]. Finalmente, en el modelo de oxidación del lubricante a alta temperatura se han desarrollado las ecuaciones equivalentes a las ecuaciones de Chen y Hsu [2003], Hsu y Chen [2003] y Diaby et al. [2010].

A diferencia de la mayoría de los trabajos, en este no se han utilizado simplificaciones a la hora de resolver las ecuaciones propuestas. Así, en el modelo de oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica se acopló directamente la condición de Stefan y no se utilizó ninguna función matemática para aproximarla. En el modelo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido se resolvieron las ecuaciones

acopladas sin linealizar. En el modelo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico se resolvió la ecuación de potencial sin aplicar la condición de electroneutralidad. Finalmente, en el modelo de oxidación del lubricante a alta temperatura se resolvieron las ecuaciones de gobierno sin considerar fracción másica nula de una especie.

2. En relación con el diseño de modelos y su verificación

Los modelos en red diseñados y contrastados para la celda elemental y condiciones de contorno se extienden a los siguientes problemas:

- i) Formulación de oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica,
- ii) Formulación de oxidación del monóxido de carbono sobre platino,
- iii) Formulación de oxidación acuosa del hierro en medio ácido,
- iv) Formulación de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico,
- v) Formulación de oxidación del lubricante a alta temperatura

Hay que resaltar la gran dificultad para determinar las condiciones iniciales y de contorno de cada uno de los problemas analizados, que han sido tratadas de forma incompleta en la mayoría de las publicaciones. En general, cada modelo presenta unas condiciones de contorno distintas por lo que se debe comentar cada uno por separado:

- i) En el modelo de oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica, la condición de contorno en la superficie en contacto con el oxígeno, tras la adimensionalización, corresponde a un valor unidad, que se representa por una fuente de tensión constante. En el interior del material, lejos de la superficie, la condición de contorno corresponde a una concentración nula de oxígeno, que se representa mediante una conexión directa a masa,
- ii) En el modelo oxidación del monóxido de carbono sobre platino, las condiciones iniciales se establecen fijando las cargas de los condensadores en el instante $t=0$,
- iii) En el modelo de oxidación acuosa del hierro en medio ácido, las condiciones de contorno de las especies en la superficie del metal se imponen a través de densidades de corriente y flujos de difusión de las especies. Estas magnitudes, generalmente representadas por fuentes de corriente causan algunos problemas numéricos de estabilidad y

convergencia de las soluciones. En esta memoria se han sustituido por fuentes de tensión controladas por tensión; las tensiones de control se obtienen en celdas interiores de la disolución. En el seno de la disolución, las condiciones de contorno de las especies se imponen por su equilibrio químico, y se implementan por fuentes de tensión constante,

- iv) En el modelo de oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico, las condiciones de contorno de las especies en el fondo de la picadura se imponen a través de densidades de corriente y flujos de difusión de las especies, variables que se implementan mediante fuentes de tensión controladas por tensión, de forma análoga a lo mencionado en el apartado anterior. En la abertura de la cavidad, las condiciones de contorno de las especies se imponen por su equilibrio químico, por lo que se usan fuentes de tensión constante en la implementación. La condición de contorno del potencial electrostático en el fondo de la picadura se impone a través un gradiente nulo, condición que se implementa mediante una resistencia elevada (teóricamente de valor infinito). En la abertura de la cavidad, la condición de contorno del potencial electrostático se asocia a una fuente de tensión de valor cero.
- v) En el modelo oxidación del lubricante a alta temperatura, las condiciones iniciales se establecen fijando voltajes o cargas en los condensadores al principio de la simulación.

Los modelos diseñados han sido aplicados en cada caso, con éxito, al problema correspondiente de oxidación ya que los resultados de la simulación reproducen los resultados experimentales o semianalíticos en todos los casos.

3. En relación con el programa OXIPSIS_12

Se ha elaborado un programa en Matlab con interfaz gráfica, que permite simular los diversos problemas de oxidación estudiados en esta memoria, ya enunciados en el apartado anterior. El programa contiene diferentes rutinas asociadas a la generación de modelos, a la simulación en Pspice y a la representación gráfica de resultados. Incorpora, asimismo, opciones de usuario tales como: i) manipulación de archivos, ii) acceso a los resultados de la simulación con Matlab y PSpice, iii) opciones de análisis para la solución numérica y, iv) distintas posibilidades de extrapolación de resultados.

Dentro de cada problema de oxidación las variables más importantes que OXIPSIS_12 es capaz de obtener son:

- i) Oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica:
 - a) Posición de la frontera móvil de oxidación a un tiempo determinado,
 - b) Evolución de la frontera móvil de oxidación
- ii) Oxidación del monóxido de carbono sobre platino:
 - a) Evolución de una especie,
 - b) Evolución de todas las especies,
 - c) Espacio de variables,
 - d) Mapa logístico,
 - e) Plano de fases
- iii) Oxidación acuosa del hierro en medio ácido:
 - a) Concentraciones de las especies,
 - b) Desviación de la concentración de las especies,
 - c) Velocidad de corrosión,
 - d) Espacio de evolución de la corrosión
- iv) Oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico:
 - a) Concentraciones de las especies,
 - b) Desviación de la concentración de las especies,
 - c) Velocidad de corrosión,
 - d) Espacio de evolución de la corrosión,
 - e) Distribución del potencial
- v) Oxidación del lubricante a alta temperatura:
 - a) Evolución de una especie,
 - b) Evolución de todas las especies

4. En relación con las aplicaciones, se han estudiado y simulado los siguientes aspectos

- i) Oxidación seca a alta temperatura de un compuesto de matriz metálica:
 - a) Predicción del material oxidado a un tiempo determinado,
 - b) Comparación de materiales resistentes a la oxidación a alta temperatura,
 - c) Análisis de velocidad de corrosión
- ii) Oxidación del monóxido de carbono sobre platino:
 - a) Identificación de presiones que generan un atractor,
 - b) Identificación de presiones que generan comportamiento caótico
- iii) Oxidación acuosa del hierro en medio ácido:
 - a) Predicción de la corrosión,
 - b) Análisis del efecto de las variables sobre la corrosión,

- iv) Oxidación acuosa por picadura del hierro en medio básico:
 - a) Predicción de la corrosión,
 - b) Análisis del efecto de las variables sobre la corrosión,
 - c) Análisis de pasivación del material
- v) Oxidación de lubricante a alta temperatura:
 - a) Predicción de la degradación,
 - b) Análisis del efecto de las variables sobre la degradación,
 - c) Valoración de los antioxidantes

Como conclusión general cabe decir que la aplicación del método de redes a problemas dinámicos y fuertemente no lineales de corrosión química, en sus diferentes tipos, ha proporcionado modelos eficientes y precisos capaces de reproducir resultados experimentales y soluciones analíticas, con tiempos de computación apreciables sin necesidad de asumir las hipótesis simplificadoras en las ecuaciones de gobierno o modelo matemático que aparecen en la literatura científica relacionada con el tema. Por otro lado, la elaboración de un software específico para la simulación numérica directa de los problemas, sin necesidad de entrar en el núcleo de cálculo, dota a la comunidad científica de una herramienta potente de cálculo y predicción en problemas de índole similar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams C.D., Garber J.D. y Singh R.K. (1996) Computer modelling to predict corrosion rates in gas condensate wells containing CO₂. Corrosion/96, 31, Houston, TX: NACE
- Aifantis E. C. (1980) Acta Mechanica 37, pp. 265.
- Alarcón García M. (2001). Transporte de calor en sistemas con aletas. Coeficientes de rendimiento y red de transferencia. Tesis doctoral, UPCT
- Alarcón M., Alhama F. y González-Fernández C.F. (2002) Transient conduction in a fin-wall assembly with harmonic excitation, Network thermal admittance Heat Transfer Engineering, 23, pp. 31-43
- Alcaraz D., Alhama F. y Moreno J.A. (2005) Influencia de la distribución de las fibras en la conductividad térmica de materiales compuestos con matrices de aleaciones de titanio y de magnesio, Revista Española de Metalurgia, Vol. Extr., pp. 293-303
- Aldaz Riera A. (2001) Electroquímica. Universidad Nacional de Educación a Distancia, España
- Alhama F., López Sánchez J.F. y González-Fernández C.F. (1997) Heat conduction through multilayered wall with variable boundary conditions, Energy, 22, pp. 797-803
- Alhama F. y Gómez Lopera S. (2006). Prácticas de transmisión de calor en aletas simples: Programa Prodasim (con CD del programa Prodasim), Proofsoft Editions
- Alhama F. y Zueco J. (2007) Application of a lumped model to solids with linearly temperature-dependent thermal conductivity, Applied Mathematical Modelling, 31, pp. 302-310

- Alhama F. y del Cerro Velázquez F. (2010). Simulación y diseño de problemas de conducción térmica con PROCCA-09 (con CD del programa PROCCA-09), Servicio de Publicaciones de la Universidad de Murcia
- Alhama I., Soto Meca A. y Alhama F. (2010a). Simulador de flujo y transporte FATSIM-A. Aplicaciones docentes y de investigación (con CD del programa FATSIM-A), Servicio de publicaciones de la UPCT (MORPI)
- Alhama I., Soto Meca A. y Alhama F. (2010b). Simulador de flujo y transporte FAHET. Manejo y aplicaciones (con CD del programa FAHET), Servicio de publicaciones de la UPCT (MORPI)
- Alhama I., Alhama F. y Soto A. (2011a) Fatsim-A: An educational tool based on electrical analogy and the code PSpice to simulate fluid flow and solute transport processes, Computer Application in Engineering Education, 16, pp. 72-82
- Alhama I., Soto A. y Alhama F (2011b) Simulation of flow and solute coupled 2-D problems with velocity-dependent dispersion coefficient based on the network method, Hydrological Process, DOI: 10.1002/hyp.8475
- Alhama I., Soto A. y Alhama F. (2012). Mathematical characterization of scenarios of fluid flow and solute transport in porous media by discriminated nondimensionalization, Int. J. Eng. Sci., 50, 1, pp. 1-9
- Alkire R. C y Siitari D. (1982) Initiation of crevice corrosion: II. Mathematical model for aluminum in sodium chloride solutions. J. Electrochem. Soc., 129, 3, pp. 488-496.
- Alkire R. C y Lott S.E. (1989) J. Electrochem. Soc., 136, 11, pp. 3256-3262.
- Alosno-Vante N. (2005) Electroquímica y electrocatálisis. e-libro.net
- Anderko A. y Young R. (1999) Simulation of CO₂ / H₂S corrosion using thermodynamic and electrochemical models. Corrosion/99, 31, Houston, TX: NACE
- Anwar Bég O., Zueco J. y Takhar H.S. (2009). Unsteady magnetohydrodynamic Hartmann Couette flow and heat transfer in a Darcian channel with Hall current, ion slip, viscous and Joule heating effects: Network numerical solutions, Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul., 14, 4 , pp. 1082-1097
- Ariel-Perez R., Nakajima H. y Dymant F. (2003) Diffusion in α -Ti and Zr. Materials Transactions, 44, 1, pp. 2-13.

- Asociación de Investigación de la rama Metalmecánica de Valencia (AIMME) (2009) Estudio del empleo de nuevos materiales aplicaciones tradicionales de los fabricados
- ASTM B861 - 10 Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Seamless Pipe (Grades 1 to 38). Publicado online: <http://www.astm.org/Standards/B861.htm>
- Baker W.E. y Shortt D.J. (1990). Integrated electrical/thermal component modeling. Naval Res. Lab., Washington
- Bartolotta P. y Verrilli M. J. (1992) Thermomechanical Fatigue Behavior of SiC[Ti-24Al-11Nb in Air and Argon Environments, NASA TM-105723
- Bartz W. J. (1998) Lubricants and the environment. Tribology International, 31, 1–3, pp. 35–47
- Bello V.G. (1991). Electrical models of mechanical units widen simulator's scope, Electronics Design News, March
- Benavent-Climent A., Castro E. y Gallego A. (2010) Evaluation of low-cycle fatigue damage in rc exterior beam-column subassemblages by Acoustic Emission, Constr. Build. Mater., 24, pp. 1830-1842
- Beusch H., Fieguth P. y Wicke E. (1972) Adv. Chem. Ser., 109. pp.615
- Bockris J.O'M. y Conway B.E. (1995) Modern aspects of electrochemistry, Plenum Press, New York
- Bonis M. R. y Crolet J-L. (1989) Basics of the prediction of the risks of CO₂ corrosion in oil and gas wells. Corrosion/89, 466, Houston, TX: NACE
- Bowman W. F. y Stachowiak G. W. (1996) Determining the oxidation stability of lubricating oils using sealed capsule differential scanning calorimetry (SCDSC), Tribology International, 29, I, pp. 21-34
- Burrows V.A., Sundaresan S., Chabal Y.J. y Christma S.B.(1985), Surface Science 160, pp. 122
- Burrows V.A. (1986). PhD Thesis, Princeton University, Princeton, NJ
- Burrows V.A., Sundaresan S., Chabal Y.J. y Christma S.B.(1987) Studies on self-sustained reaction-rate oscillations II. The role of carbon and oxides in the

- oscillatory oxidation of carbon monoxide on platinum, *Surface Science* 180, pp. 110-135
- Castro E. (2005) Simulación de ondas elásticas en vigas mediante el método de redes y detección de daño mediante la transformada wavelet. Tesis doctoral, UGR
- Chen C. y Hsu S.M. (2003) A chemical kinetics model to predict lubricant performance in a diesel engine. Part I: Simulation methodology, *Tribology Letters*, 14, 2
- Comprehensive Chemical Kinetics* (1972), 6, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Publishing Co., pp. 283
- Collins N.A., Sundaresan S. y Chabal Y.J. (1987) Studies on self-sustained reaction-rate oscillations III. The carbon model. *Surface Science* 180, pp. 136-152
- Costa J.M. (1981) Fundamentos de electrodica – Cinética electroquímica y sus aplicaciones, Editorial Alhambra S.A.
- Crank J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford
- Dayalan E., de Moraes F.D., Shadley J.R., Shirazi S. A. y Ribicki E. F. (1998) CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FeCO₃ scale-forming conditions. *Corrosion/98*, 51, Houston, TX: NACE
- De Waard C. y Milliams D.E. (1975) *Corrosion*, 31, pp.131
- De Waard C. y Milliams D.E. (1991) Predictive Model for CO₂ Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines. *Corrosion/91*, 577, Houston, TX: NACE
- De Waard C. y Lotz U (1993) Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel. *Corrosion/93*, 69, Houston, TX: NACE
- De Waard, C. Lotz U. y Dugstad A. (1995) Influence of liquid flow velocity on CO₂ corrosion: a semi-empirical model. *Corrosion/95*, 128, Houston, TX: NACE
- Del Cerro Velázquez F., Gómez-Lopera S. y Alhama F. (2008). A powerful and versatile educational software to simulate transient heat transfer processes in simple fins, *Comput. Appl. Eng. Educ.*, 16, pp. 72-82
- Del Cerro Velázquez F. (2009). Desarrollo de un programa de conducción de calor, usando analogía eléctrica, mediante el lenguaje C# y el módulo de cálculo PSpice. Aplicaciones lineales y no lineales en diferentes geometrías. Tesis doctoral, UMU

- Diaby M., Sablier M., Le Negrate A. y El Fassi M. (2010) Kinetic Study of the Thermo-Oxidative Degradation of Squalane ($C_{30}H_{62}$) Modeling the Base Oil of Engine Lubricants. *Journal of Engineering for gas turbines and power*, 132
- Ding Z. y Lagoudas D.C. (1998) A domain transformation technique in oxygen diffusion problems with moving oxidation fronts on unbounded domains. *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 42, pp. 361
- Dugstad A., Lunde L. y Videm K. (1994) Parametric Study of CO₂ Corrosion of Carbon Steel. *Corrosion/94*, 14, Houston, TX: NACE
- Edelen D. G. B. (1975) *Adv. Chem. Phys.* 33, pp. 399
- Engelhard G.R., McMillion L.G. y Macdonald D.D. (2008) A mathematical model for crevice corrosion under porous deposits. *Journal of Nuclear Materials* 379, pp. 48–53
- Evitts R.W. (1997) Modelling of crevice corrosion. Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan
- FAHET (2010): Alhama I., Soto Meca A., Alhama F., Flow and Heat Transport simulator, NAR: 08/2011/419, © 2004 2009 UPCT
- FATSIM-A (2010): Alhama I., Soto Meca A., Alhama F., Fluid Flow and Solute Transport simulator, NAR: 08/2010/1110 (DL: MU-1093-2010), © 2004 2009 UPCT
- Gabb T. P., Gayda J. y Mackay R. A. (1991) *Ceramic Trans.* 19, pp. 527
- Gacitúa Rivera G.M. (2008) Electrodeposición de Mo-Co. Memoria para optar al título de ingeniero civil de minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- García E., Uruchurtu J. y Genescá J. (1995) Efecto de los componentes del agua de mar durante el fenómeno de corrosión por picaduras del cobre. *Rev. Metal. Madrid*, 31, pp.307
- Gebhart B. (1993) *Heat Conduction and Mass Diffusion*. McGraw-Hill, NY
- González-Fernández C.F., Alhama F. y López-Sánchez J.F. (1998a) Application of the network method to heat conduction processes with polynomial and potential-exponentially varying thermal properties. *Numer Heat Transf A, Appl*, 33, pp.549.

- González-Fernández C.F., Alhama F., Alarcón M. y López Sánchez J.F. (1998b) Digital simulation of transient heat conduction with polynomial variable thermal conductivity and specific heat, *Computer Physics Communications*, 111, pp. 53-58
- González-Fernández C.F. y Alhama F. (2001) Heat Transfer and the Network Simulation Method. J. Horno (ed.) *Transworld Research Network*, Trivandrum
- Gunaltun Y.M. (1996) Combining research and field data for corrosion rate prediction. *Corrosion/96*, 27, Houston, TX: NACE
- Hamill D.C. (1993) Learning about chaotic circuits with pspice, *IEEE Transactions on education*, 36, pp. 28-35
- Hebert K. y Alkire R. (1983) Dissolved metal species mechanism for initiation of crevice corrosion of Aluminum: II. Mathematical model. *J. Electrochem. Soc.*, 130, pp. 1007
- Horno J., González Caballero A., Hayas A. y González-Fernández C. F. (1990). The effect of previous convective flux on the nonstationary diffusion through membranes, *J. Membr. Sci.*, 48, pp. 67-77
- Horno J., García Hernández M. T., y González-Fernández C. F. (1993). Digital simulation of electrochemical processes by network approach, *J. Electroanal. Chem.*, 352, pp. 83-97
- Horno J., González-Fernández C. F. y Hayas A. (1995). The network method for solutions of oscillating reaction-diffusion systems, *Comp. Phys. Comm.*, 118, pp. 310-319
- Hsu S.M. (1980) On Measurements and Standards for Recycled Oil/Systems Performance and Durability NBS SP 584, *proc. Joint Conf.* pp. 191
- Hsu S.M., Ku C.S. y Pei P.T. (1983) Aspects of lubricant oxidation. *ASTM Publication*. pp. 27-47
- Hsu S.M. y Chen C. (2003) A chemical kinetics model to predict lubricant performance in a diesel engine. Part II: Bench-test procedures. *Tribology Letters*, 14, 2
- Jaeger N.I., Plath P.J., van Raaij E. y Naturforsch Z. (1981) 36A 395.
- Jepson W.P., Kang C., Gopal M. y Stitzel S. (1997) Model for sweet corrosion in horizontal multiphase slug flow. *Corrosion/97*, 11, Houston, TX: NACE

- John R.C., Jordan K.G., Kapusta S.D., Young A.L. y Thompson W.T. (1998) SweetCor: An information system for the analysis of corrosion of steels by water and carbon dioxide. Corrosion/98, 20, Houston, TX: NACE
- Johnson M.L. y Tomson M.B. (1991) Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and Its Impact on CO₂ Corrosion. Corrosion/91, 268, Houston, TX: NACE
- Keren I y Sheintuch M (2000) Modeling and analysis of spatiotemporal oscillatory patterns during CO oxidation in the catalytic converter. Chemical Engineering Science 55 pp. 1461-1475
- Kielkowsky R. (1994). Inside Spice, Mc Graw Hill, New York
- Knabner P. y Angermann L. (2003). Numerical Methods for Elliptic and Parabolic Partial Differential Equations, Springer
- Kofstad P. (1966) High Temperature Oxidation of Metals. Wiley, NY.
- Kreith F. (2000) The CRC handbook of thermal engineering. CRC Press.
- Kun-Lin J.L. (2004) A mechanistic modeling of CO₂ corrosion of mild steel in the presence of H₂S. Docthoral Thesis. Ohio University
- Kvarekvål J. (1997) A Kinetic Model for Calculating Concentration Profiles and Fluxes of CO₂-Related Species Across the Nernst Diffusion Layer. Corrosion/97, 5, Houston, TX: NACE
- Lagoudas D. C., Ma X., Miller D. A. y Allen D. H. (1995) Modeling of oxidation in metal matrix composites. Int. J. Engng Sci., 33, 15, pp. 2327
- Laidler K. y King, C. (1983) Development of transition-state theory. The Journal of physical chemistry, 87, 15, pp. 2657
- Lerch B. A., Gabb T. P. y Mackay R. A. (1990) Heat Treatment Study of the SiC/Ti-15-3 Composite System, NASA TP-2970
- Lide D.R. (1995) CRC Handbook of Chemistry and Physics," 75th ed. New York, NY: CRC Press
- Lintz H.-G. y Weisker T. (1985) Appl. Surf. Sci. 24, pp. 251
- Lobban L. y Luss D. (1989) J. Phys. Chem., 93, pp. 6530
- Lockwood F.E., Klaus E.E. y Duda J.L. (1981) ASLE Trans., 24, 2, pp. 276-284

- Luna Abad J.P. (2010a). Desarrollo de un programa de conducción de calor, usando analogía eléctrica, mediante el lenguaje C# y el módulo de cálculo PSpice. Aplicaciones lineales y no lineales en diferentes geometrías. Tesis Doctoral, UPCT.
- Luna Abad J.P., Alhama, F. y Campo, A. (2010b) Optimization of longitudinal rectangular fins through the concept of relative inverse admittance, *Heat Transfer Engineering*, 31, 5, pp. 395-401
- Marcus P. (2003) Introduction to the Fundamentals of Corrosion. In: *ASM Handbook*. Volume 13A. ASM International, pp. 3
- Marín F., Moreno Nicolás J. A. y Alhama F. (2012) Modelling of stick-slip behavior with different hypothesis on friction forces. *International, Journal of Engineering Science*, DOI: 10.1016/j.ijengsci.2012.06.002
- Mersmann A. (2001) *Crystallization Technology Handbook - Second Edition*. Marcel Dekker, Inc.
- Microsim Corporation Fairbanks, PSPICE 6.0 (1994) Irvine, California 92718.
- Mills A.F. (1998) *Heat transfer*, 2nd edn. Prentice Hall
- Morales Guerrero J. L., Moreno Nicolás J. A. y Alhama F. (2012a) New additional conditions for the numerical uniqueness of the Boussinesq and Timpe solutions of elasticity problems. *Int. J. of Computer Mathematics*, 89, 13-14, pp. 1794-1807
- Morales Guerrero J. L., Moreno Nicolás J. A. y Alhama, F (2012b) Application of the network method to simulate elastostatic problems defined by potential functions. Applications to axisymmetrical hollow bodies. *Int. J. of Computer mathematics*, 89, 13-14, pp. 1781-1793
- Moreno J.A., Gómez de León Hyjes y Alhama F. (2007) Solution of temperature fields in hydrodynamics bearing by the numerical network model. *Tribol. Int.*, 40, pp. 139-145
- Moya A.A. (2011) Influence of dc electric current on the electrochemical impedance of ion-exchange membrane systems. *Electrochim. Acta*, 56, pp. 3015-3022
- Nagel L.W. (1975). SPICE2: A computer program to simulate semiconductor circuits. Memo. Nº. UCB/ERL M520. Electronic Research Laboratory, Univ. de California, Berkeley, CA 94720

- Nagel L.W. (1977). SPICE (Simulation program with integrated circuit emphasis). Berkeley, CA, University of California, Electronics Res. Lab., ERL-M382
- Naidu S.K., Klaus E.E. y Duda J.L. (1986) Kinetic Model for High-Temperature Oxidation of Lubricants. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, pp.596-603
- Nesic S., Postlethwaite J. y Olsen S. (1995) An Electrochemical Model for Prediction of CO₂ Corrosion. *Corrosion/95*, 131, Houston, TX: NACE
- Nesic S., Nordsveen M., Nyborg R. y Stangeland A. (2001) A mechanistic model for CO₂ corrosion with protective iron carbonate films. *Corrosion 2001*, 1040, Houston, TX: NACE
- Nesic S. y Lee K.J. (2002) The mechanistic model of iron carbonate film growth and the effect on CO₂ corrosion of mild steel. *Corrosion 2002*, 237, Houston, TX: NACE
- Nesic S., Nordsveen M., Nyborg R. y Stangeland A. (2003) A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 2: A Numerical Experiment. *Corrosion 2003*, 59, 6, Houston, TX: NACE
- Nesic S. y Lee K.J. (2003) A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 3: Film Growth Model. *Corrosion 2003*, 59, 7, Houston, TX: NACE
- Newman J.S. (1991) *Electrochemical Systems*, 2nd ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall
- Nordsveen M., Nesic S., Nyborg R. y Stangeland A. (2003) A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 1: Theory and Verification. *Corrosion 2003*, 59, 5, Houston, TX: NACE
- Oddo J.E. y Tomson M.B. (1982) Simplified Calculation of CaCO₃ Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine Solutions. *SPE of AIME*, Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 1, pp.583
- Palmer D.A. y van Eldik R. (1983) *Chem. Rev.* 83, pp. 651.
- Perez J.M. (2000) Oxidative properties of lubricants using thermal analysis. *Thermochimica Acta.* 357-358, pp.47-56

- Perry R.H. y Green D. (1984) Perry's Chemical Engineers' Handbook, 50th ed., New York, NY: McGraw-Hill
- Peusner L. (1987). The principles of network thermodynamics: Theory and biophysical applications, Entropy, Lincoln, Massachusetts
- Pots B.F.M. (1995) Mechanistic models for the prediction of CO₂ corrosion rates under multi-phase flow conditions. Corrosion/95, 137, Houston, TX: NACE
- PROCCA-09 (2005): Alhama F. y Del Cerro Velázquez F., Programa de conducción de calor, NAR: 08/2005/544, © 2004 2009 UPCT
- PRODASIM (2005): Gómez Lopera S., Alhama F y del Cerro Velázquez F., Programa de diseño de aletas simples, NAR: 08/2005/544, © UPCT
- PSPICE, versión 6.0 (1994): Microsim Corporation, 20 Fairbanks, Irvine, California 92718
- Revelos W. C. y Smith P. R. (1992) Metall. Trans. A 2,3A, pp. 587.
- Richardson L.F. (1910). The approximate arithmetical solution by finite differences of physical problems, Trans. Roy. Soc . A210, 307-57, London
- Sales B.C., Turner J. E., y Maple M. B. (1982) Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: Theory. Surface Science 114, p. 381-394
- Sánchez J.F, Alhama F. y Moreno J.A. (2012) An efficient and reliable model based on network method to simulate CO₂ corrosion with protective iron carbonate films. Computers and Chemical Engineering 39, pp.57– 64
- Schweitzer P.A. (2007) Corrosion Mechanisms. In: Corrosion Engineering Handbook. CRC Press, pp.24
- Sharland S.M. y Tasker P. W. (1988) A mathematical model of crevice and pitting corrosion I. The physical model. Corrosion Science, 28, 6, pp. 603.
- Sharland S.M. (1988) A mathematical model of crevice and pitting corrosion II. The mathematical solution. Corrosion Science, 28, 6, pp. 621
- Slattery J. C. (1994) Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua. Robert E. Krieger, Huntington, NY

- Song F.M. (2010) A comprehensive model for predicting CO₂ corrosion rate in oil and gas production and transportation systems. *Electrochimica Acta*, 55, pp.689
- Soto, A., Alhama, F. y González-Fernández, C.F. (2007) An efficient model for solving density driven groundwater flow problems based on the network simulation method. *J Hidrology* 339, p.39.
- Soto A. (2007a). Simulación numérica de procesos de intrusión salina en acuíferos mediante el método de simulación por redes. Tesis doctoral, UPCT
- Soto Meca A., Alhama F., González-Fernández C.F. (2007b) An efficient model for solving density driven groundwater flow problems based on the network simulation method, *J. Hidrology*, 339, pp. 39-53
- Soto A., Alhama F. y González-Fernández C.F. (2007c) Density-driven flow and solute transport problems. A 2-D numerical model based on the network simulation method, *Computer physics communications*, 177, pp. 720-728
- Srinivasan S. y Kane R.D. (1996) Prediction of Corrosivity of CO₂ / H₂S production environments. *Corrosion/96*, 11, Houston, TX: NACE
- Sun W., Nesic S. y Woollam R.C. (2009) The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO₃) solubility limit. *Corrosion Science* 51, pp.1273
- Thompson N.G. Appendix E – Gas and Liquid Transmission Pipelines. CC Technologies Laboratories, Inc., Dublin, Ohio. Publicado online: <http://www.corrosioncost.com>
- Truesdell C. (1962) *J. Chem. Phys.* 37, pp. 2336
- Tsai P.K., Wu M.G. y Maple N.M. (1991) *J. Catal.* 127. pp. 512
- Turner J.E., Sales B.C. y Maple M.B. (1981) Oscillatory oxidation of CO over a Pt catalyst. *Surface Science* 103, pp. 54-74
- Van Hunnik E.W.J., Pots B.F.M. y Hendriksen E.L.J.A. (1996) The Formation of Protective FeCO₃ Corrosion Product Layers in CO₂ Corrosion. *Corrosion/96*, 6, Houston, TX: NACE
- Vladimirescu A. (1994). *The spice book*, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Walton J.C. (1990) Mathematical modeling of mass transport and chemical reaction in crevice and pitting corrosion. *Corrosion Science*, 30, 8/9, pp. 915

- Wastes - Resource Conservation - Common Wastes & Materials. CC Technologies Environmental Protection Agency (EPA), Ohio. Publicado online: <http://www.epa.gov/osw/consERVE/materials/usedoil/sp-index.htm>
- Weitsman Y. (1987) J. Mech. Phys. Solids 35, pp. 73
- White S.P., Weira G. J. y Laycock N.J. (2000) Calculating chemical concentrations during the initiation of crevice corrosion. Corrosion Science 42, pp. 605-629
- Williams D.E., Westcott C. y Fleischmann M. (1985) Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels: I. Modeling of the initiation and growth of pits at constant potential. J. Electrochem. Soc. 132, 8, pp. 1796-1804
- Wittig L.A. y Allen D.H. (1994) J. Engng Mater. Technol. 116, pp.421.
- Zhang R., Gopal M. y Jepson W.P. (1997) Development of a mechanistic model for predicting corrosion rate in multiphase oil/water/gas flows. Corrosion/97, 601, Houston, TX: NACE
- Zueco Jordán J. (2003). Solución de problemas inversos en conducción de calor mediante el método de simulación por redes. Tesis doctoral, UPCT
- Zueco J., Alhama F. y González-Fernández C.F. (2005) Inverse problem of estimating time-dependent heat transfer coefficient with the network simulation method. Commun. Numer. Meth. Engng., 21, pp. 39-48
- Zueco J. y Alhama F. (2006a) Inverse estimation of temperature dependent emissivity of solid metals. J of Quantitative Spectroscopy and Radiat Transf., 101, pp.73.
- Zueco, J., Alhama F. y González-Fernández, C.F. (2006b) Inverse determination of heat generation sources on two dimensional homogeneous solids. Application to orthotropic medium. Int. Comms. Heat Mass Transfer, 32, pp. 49-55
- Zueco J. y Alhama F. (2007). Simultaneous inverse determination of temperature-dependent thermo-physical properties in fluids using the network simulation method, Int. J. Heat Mass Transfer, 50, pp. 3234-3243